



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월13일
(11) 등록번호 10-2675212
(24) 등록일자 2024년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01) C08F 220/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0392 (2013.01)
C08F 220/18 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2018-0167740
(22) 출원일자 2018년12월21일
심사청구일자 2021년07월26일
(65) 공개번호 10-2019-0080768
(43) 공개일자 2019년07월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-254665 2017년12월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100057509 A*
JP2012037774 A
JP2016085382 A
US20100129738 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루코 150반찌
(72) 발명자
야마노 히토시
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
고지마 다카히로
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

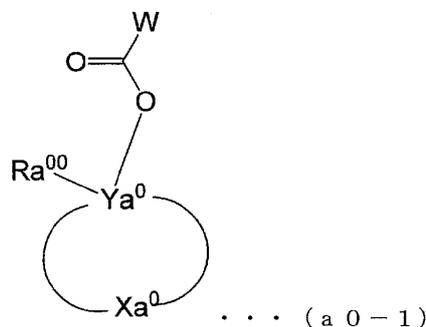
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하고, 상기 수지 성분 (A1) 은, 식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 과, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 을 갖는, 레지스트 조성물 (식 중, W 는 중합성기 함유기이다. Y^{a0} 은 탄소 원자이다. X^{a0} 은, Y^{a0} 과 함께 단고리형의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 단고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. R^{a0} 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다).

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

C08F 220/20 (2013.01)

C08F 220/26 (2013.01)

(72) 발명자

호리 요이치

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나
이

요시이 야스히로

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나
이

야하기 마사히토

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나
이

명세서

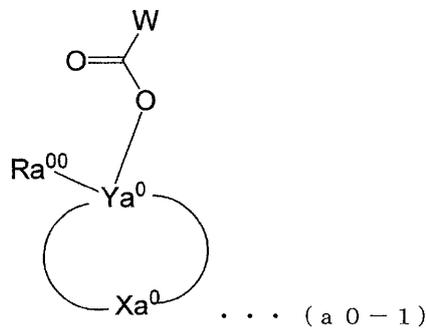
청구범위

청구항 1

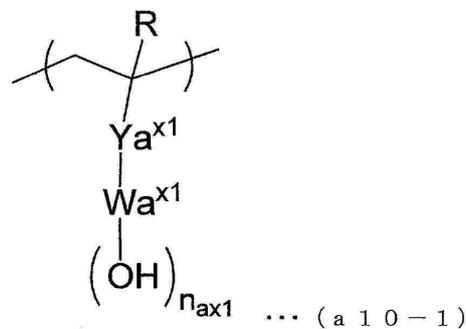
노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하고,

상기 수지 성분 (A1) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 과, 하기 일반식 (a1-1) 로 나타내는 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) (단, 상기 구성 단위 (a0) 에 해당하는 것을 제외한다) 과, 하기 일반식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위 (a10) 을 갖는 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 레지스트 조성물.

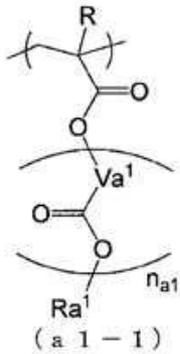
[화학식 1]



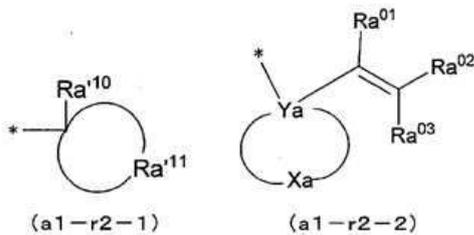
[식 중, W 는 중합성기 함유기이다. Y_{a^0} 은 탄소 원자이다. X_{a^0} 은, Y_{a^0} 과 함께 단고리형의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 단고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. $R_{a^{00}}$ 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.]



[식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. $Y_{a^{x1}}$ 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다. $W_{a^{x1}}$ 은, $(n_{ax1} + 1)$ 개의 방향족 탄화수소기이다. n_{ax1} 은, 1 이상의 정수이다.]



[식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. Va¹ 은, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. n_{a1} 은, 0 ~ 2 의 정수이다. Ra¹ 은, 하기의 일반식 (a1-r2-1) 또는 (a1-r2-2) 로 나타내는 산 해리성기이다.]



[식 (a1-r2-1) 중, Ra'¹⁰ 은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, Ra'¹¹ 은 Ra'¹⁰ 이 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 단고리형기를 형성하는 기를 나타낸다. 식 (a1-r2-2) 중, Ya 는 탄소 원자이다. Xa 는, Ya 와 함께 고리형의 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 고리형의 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다.

Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 탄소수 3 ~ 20 의 1 개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기 및 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 의 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a0) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 비율 (몰비) 은, 구성 단위 (a0)/구성 단위 (a1) = 8/2 ~ 1/9 인, 레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수지 (A1) 중의 상기 구성 단위 (a0) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 합계의 함유량은, 상기 수지 성분 (A1) 을 구성하는 전체 구성 단위 (100 몰%) 에 대하여 20 ~ 80 몰% 인, 레지스트 조성물.

청구항 4

지지체 상에, 제 1 항에 기재된 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기의 레지스트막을 노광하는 공정에 있어서, 상기 레지스트막에, EUV (극자외선) 또는 EB (전자선) 를 노광하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

Ra^1 은, 상기의 일반식 (a1-r2-1) 로 나타내는 산 해리성기인, 레지스트 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2017년 12월 28일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2017-254665호에 기초하여 우선권 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003] 리소그래피 기술에 있어서는, 예를 들어 기관 상에 레지스트 재료로 이루어지는 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대해 선택적 노광을 실시하고, 현상 처리를 실시함으로써, 상기 레지스트막에 소정 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 공정이 실시된다. 레지스트막의 노광부가 현상액에 용해되는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 포지티브형, 노광부가 현상액에 용해되지 않는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 네거티브형이라고 한다.

[0004] 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에 있어서는, 리소그래피 기술의 진보에 의해 급속히 패턴의 미세화가 진행되고 있다.

[0005] 미세화의 수법으로는, 일반적으로, 노광 광원의 단파장화 (고에너지화) 가 실시되고 있다. 구체적으로는, 종래는, g 선, i 선으로 대표되는 자외선이 사용되고 있었지만, 현재는, KrF 엑시머 레이저나, ArF 엑시머 레이저를 사용한 반도체 소자의 양산이 개시되고 있다. 또, 이들 엑시머 레이저보다 단파장 (고에너지) 의 EUV (극자외선) 나, EB (전자선), X 선 등에 대해서도 검토가 실시되고 있다.

[0006] 또한 현재, EUV 리소그래피나 EB 리소그래피에 있어서, 레지스트 재료로는, EUV 나 EB 에 대한 감도, 타깃으로 하는 미세한 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 해상성 등의 리소그래피 특성이 우수한 점에서, 지금까지 KrF 엑시머 레이저용, ArF 엑시머 레이저용 등으로서 제안되어 있는 화학 증폭형 레지스트가 일반적으로 사용되고 있다. 특히, 베이스 수지로서 아크릴계 수지를 함유하는 화학 증폭형 레지스트는, 그들의 리소그래피 특성이 우수하다고 되어 있다.

[0007] EUV 노광에 있어서의 문제의 하나로서, 산화산 제어를 들 수 있다. 산화산을 제어하기 위해서는, 산 발생체의 아нион 구조를 변경하는 것이 일반적이고, 이미 산의 확산 길이가 단화산의 아нион 구조를 갖는 산 발생체가 적용되고 있다.

[0008] 또한 산의 확산을 제어하기 위해, 고분자 화합물을 여러 가지 변경하는 방법이 채용되고 있다.

[0009] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 특정한 산 해리성 관능기를 갖는 고분자 화합물을 채용하고, 산에 대한 반응성을 향상시켜, 현상액에 대한 용해성의 향상에 기여하는 레지스트 조성물 등이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2010/095698호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 향후 리소그래피 기술의 더 나은 진보, 레지스트 패턴의 미세화가 더욱 더 진행되는 가운데, 레지스트 재료에는, 양호한 리소그래피 특성을 유지하면서, 보다 고해상도의 레지스트 패턴을 형성하는 것에 대한 요망이 더욱 높아지고 있다.

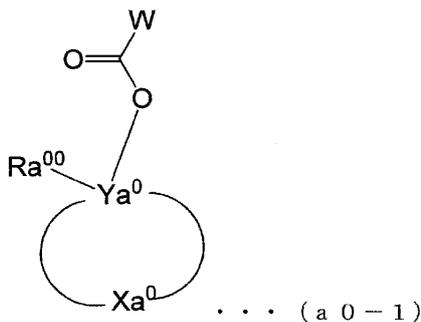
[0012] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 각종 리소그래피 특성의 균형이 양호하고, 또한 해상성 및 러프니스가 개선된 레지스트 조성물, 및 당해 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.

[0014] 즉, 본 발명의 제 1 양태는, 노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하고, 상기 수지 성분 (A1) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 과, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) (단, 상기 구성 단위 (a0) 에 해당하는 것을 제외한다) 을 갖는 레지스트 조성물이다.

[0015] [화학식 1]



[0016] [식 중, W 는 중합성기 함유기이다. Y_{a^0} 은 탄소 원자이다. X_{a^0} 은, Y_{a^0} 과 함께 단고리형의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 단고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. $R_{a^{00}}$ 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.]

[0018] 본 발명의 제 2 양태는, 지지체 상에, 상기 제 1 양태의 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 각종 리소그래피 특성의 균형이 양호하고, 또한 해상성 및 러프니스가 개선된 레지스트 조성물, 및 당해 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서 및 본 특허청구의 범위에 있어서, 「지방족」 이란, 방향족에 대한 상대적인 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

[0021] 「알킬기」 는, 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기 사슬형 및 고리형의 1 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다. 알콕시기 중의 알킬기도 동일하다.

[0022] 「알킬렌기」 는, 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기 사슬형 및 고리형의 2 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.

- [0023] 「할로젠화 알킬기」 는, 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이고, 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0024] 「불소화 알킬기」 또는 「불소화 알킬렌기」 는, 알킬기 또는 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 말한다.
- [0025] 「구성 단위」 란, 고분자 화합물 (수지, 중합체, 공중합체) 을 구성하는 모노머 단위 (단량체 단위) 를 의미한다.
- [0026] 「치환기를 가지고 있어도 되는」 이라고 기재하는 경우, 수소 원자 (-H) 를 1 개의 기로 치환하는 경우와, 메틸렌기 (-CH₂-) 를 2 개의 기로 치환하는 경우의 양방을 포함한다.
- [0027] 「노광」 은, 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.
- [0028] 「아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위」 란, 아크릴산에스테르의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0029] 「아크릴산에스테르」 는, 아크릴산 (CH₂=CH-COOH) 의 카르복시기 말단의 수소 원자가 유기기로 치환된 화합물이다.
- [0030] 아크릴산에스테르는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기 (R^{α0}) 는, 수소 원자 이외의 원자 또는 기이고, 예를 들어 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기 등을 들 수 있다. 또, 치환기 (R^{α0}) 가 에스테르 결합을 포함하는 치환기로 치환된 이타콘산디에스테르나, 치환기 (R^{α0}) 가 하이드록시알킬기나 그 수산기를 수식한 기로 치환된 α 하이드록시아크릴에스테르도 포함하는 것으로 한다. 또한, 아크릴산에스테르의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급하지 않는 한, 아크릴산의 카르보닐기가 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0031] 이하, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환된 아크릴산에스테르를 α 치환 아크릴산에스테르라고 하는 경우가 있다. 또, 아크릴산에스테르와 α 치환 아크릴산에스테르를 포괄하여 「(α 치환) 아크릴산에스테르」 라고 하는 경우가 있다. 또, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환된 아크릴산을 α 치환 아크릴산이라고 하는 경우가 있다. 또, 아크릴산과 α 치환 아크릴산을 포괄하여 「(α 치환) 아크릴산」 이라고 하는 경우가 있다.
- [0032] 「아크릴아미드로부터 유도되는 구성 단위」 란, 아크릴아미드의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0033] 아크릴아미드는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고, 아크릴아미드의 아미노기의 수소 원자의 일부 또는 양방이 치환기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 아크릴아미드의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급하지 않는 한, 아크릴아미드의 카르보닐기가 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0034] 아크릴아미드의 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 있어서, α 위치의 치환기로서 예시한 것 (치환기 (R^{α0})) 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0035] 「하이드록시스티렌으로부터 유도되는 구성 단위」 란, 하이드록시스티렌의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다. 「하이드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」 란, 하이드록시스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0036] 「하이드록시스티렌 유도체」 란, 하이드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로젠화 알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것, 그리고 그들의 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 그들의 유도체로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 하이드록시스티렌의 수산기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것 ; α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 하이드록시스티렌의 벤젠 고리에, 수산기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치 (α 위치의 탄소 원자) 란, 특별히 언급하지 않는 한, 벤젠 고리가 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0037] 하이드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자를 치환하는 치환기로는, 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 있어서, α

위치의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

- [0038] 「비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0039] 「비닐벤조산 유도체」란, 비닐벤조산의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로겐화 알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것, 그리고 그들의 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 그들의 유도체로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 카르복시기의 수소 원자를 유기기로 치환한 것 ; α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 비닐벤조산의 벤젠 고리에, 수산기 및 카르복시기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치 (α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급하지 않는 한, 벤젠 고리가 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0040] 상기 α 위치의 치환기로서의 알킬기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기) 등을 들 수 있다.
- [0041] 또, α 위치의 치환기로서의 할로겐화 알킬기는, 구체적으로는, 상기 「α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자의 일부 또는 전부를, 할로겐 원자로 치환한 기를 들 수 있다. 그 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.
- [0042] 또, α 위치의 치환기로서의 하이드록시알킬기는, 구체적으로는, 상기 「α 위치의 치환기로서의 알킬기」의 수소 원자의 일부 또는 전부를, 수산기로 치환한 기를 들 수 있다. 그 하이드록시알킬기에 있어서의 수산기의 수는, 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.
- [0043] 본 명세서 및 본 특허청구의 범위에 있어서, 화학식으로 나타내는 구조에 따라서는 부제 탄소가 존재하고, 에난티오 이성체 (enantiomer) 나 디아스테레오 이성체 (diastereomer) 가 존재할 수 있는 것이 있지만, 그 경우는 하나의 식으로 그것들 이성체를 대표하여 나타낸다. 이들 이성체는 단독으로 사용해도 되고, 혼합물로서 사용해도 된다.
- [0044] (레지스트 조성물)
- [0045] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 것이다.
- [0046] 이러한 레지스트 조성물은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (A) (이하 「(A) 성분」이라고도 한다)를 함유한다.
- [0047] 본 실시형태의 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대해 선택적 노광을 실시하면, 그 레지스트막의 노광부에서는 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하는 한편, 그 레지스트막의 미노광부에서는 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하지 않기 때문에, 그 레지스트막의 노광부와 미노광부 사이에서 현상액에 대한 용해성의 차가 생긴다. 그 때문에, 그 레지스트막을 현상하면, 그 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우에는 레지스트막 노광부가 용해 제거되어 포지티브형의 레지스트 패턴이 형성되고, 그 레지스트 조성물이 네거티브형인 경우에는 레지스트막 미노광부가 용해 제거되어 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다.
- [0048] 본 명세서에 있어서는, 레지스트막 노광부가 용해 제거되어 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 조성물을, 포지티브형 레지스트 조성물이라고 하고, 레지스트막 미노광부가 용해 제거되어 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하는 레지스트 조성물을, 네거티브형 레지스트 조성물이라고 한다.
- [0049] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형 레지스트 조성물이어도 된다.
- [0050] 또, 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 레지스트 패턴 형성시의 현상 처리에 알칼리 현상액을 사용하는 알칼리 현상 프로세스용이어도 되고, 그 현상 처리에 유기 용제를 포함하는 현상액 (유기계 현상액)을 사용하는 용제 현상 프로세스용이어도 된다.
- [0051] 요컨대, 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 알칼리 현상 프로세스에 있어서 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하는 「알칼리 현상 프로세스용 포지티브형 레지스트 조성물」이고, 용제 현상 프로세스에 있어서 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하는 「용제 현상 프로세스용 네거티브형 레지스트 조성물」이다.

- [0052] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생능을 갖는 것이고, (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생해도 되고, (A) 성분과는 별도로 배합된 첨가제 성분이 노광에 의해 산을 발생해도 된다.
- [0053] 구체적으로는, 실시형태의 레지스트 조성물은, (1) 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제 성분 (B) (이하 「(B) 성분」 이라고 한다) 를 함유하는 것이어도 되고 ; (2) (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하는 성분이어도 되고 ; (3) (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하는 성분이고, 또한, 추가로 (B) 성분을 함유하는 것이어도 된다.
- [0054] 즉, 상기 (2) 또는 (3) 의 경우, (A) 성분은, 「노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분」 이 된다.
- [0055] (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분인 경우, 후술하는 (A1) 성분이, 노광에 의해 산을 발생하고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 이와 같은 고분자 화합물로는, 노광에 의해 산을 발생하는 구성 단위를 갖는 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0056] 노광에 의해 산을 발생하는 구성 단위로는, 예를 들어 공지된 것을 들 수 있다.
- [0057] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 상기 (1) 의 경우인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] <(A) 성분>
- [0059] (A) 성분은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분이다.
- [0060] 본 발명에 있어서 「기재 성분」 이란, 막형성능을 갖는 유기 화합물이고, 바람직하게는 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다. 그 유기 화합물의 분자량이 500 이상임으로써, 막형성능이 향상되고, 또한, 나노레벨의 레지스트 패턴을 형성하기 쉬워진다.
- [0061] 기재 성분으로서 사용되는 유기 화합물은, 비중합체와 중합체로 대별된다.
- [0062] 비중합체로는, 통상, 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다. 이하 「저분자 화합물」 이라고 하는 경우에는, 분자량이 500 이상 4000 미만인 비중합체를 나타낸다.
- [0063] 중합체로는, 통상, 분자량이 1000 이상인 것이 사용된다. 이하 「수지」, 「고분자 화합물」 또는 「폴리머」 라고 하는 경우에는, 분자량이 1000 이상인 중합체를 나타낸다.
- [0064] 중합체의 분자량으로는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 사용하는 것으로 한다.
- [0065] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서의 (A) 성분은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) (이하 「(A1) 성분」 이라고도 한다) 을 포함한다.
- [0066] (A) 성분으로는, 적어도 (A1) 성분이 사용되고, 그 (A1) 성분과 함께 다른 고분자 화합물 및/또는 저분자 화합물을 병용해도 된다.
- [0067] <<(A1) 성분>>
- [0068] (A1) 성분은, 후술하는 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 과, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 을 갖는다. 이러한 (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 및 구성 단위 (a1) 에 더하여, 필요에 따라 그 밖의 구성 단위를 갖는 것이어도 된다.
- [0069] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서는, 구성 단위 (a0) 및 구성 단위 (a1) 이 산 해리성기를 포함하기 때문에, 당해 (A1) 성분을 사용함으로써, 노광 전후에서 수지 성분의 극성이 변화하기 때문에, 알칼리 현상 프로세스뿐만 아니라, 용제 현상 프로세스에 있어서도, 레지스트막의 노광부와 미노광부 사이에서 양호한 현상 콘트라스트를 얻을 수 있다.
- [0070] 알칼리 현상 프로세스를 적용하는 경우, 그 (A1) 성분은, 노광 전은 알칼리 현상액에 대해 난용성이고, 예를 들어, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대된다. 그 때문에, 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 그 레지스트 조성물을 지지체 상에 도포하여 얻어지는 레지스트막에 대해 선택적으로 노광하면, 레지스트막 노광부는 알칼리 현상액에 대해 난용성으로부터 가용성으로 변화하는 한편, 레지스트막 미노광부는 알칼리 난용성인 채로 변화하지 않기 때문에, 알칼리 현상함으로써 포지티브형 레지스트 패턴이 형성된다.

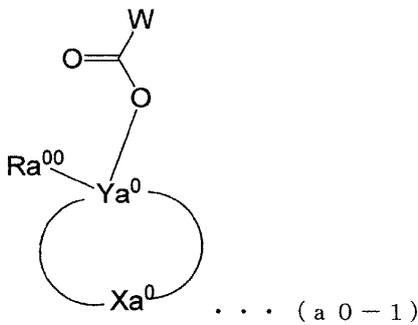
[0071] 한편, 용제 현상 프로세스를 적용하는 경우, 그 (A1) 성분은, 노광 전은 유기계 현상액에 대해 용해성이 높고, 예를 들어, 노광에 의해 (B) 성분으로부터 산이 발생하면, 그 산의 작용에 의해 극성이 높아지고, 유기계 현상액에 대한 용해성이 감소한다. 그 때문에, 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 당해 레지스트 조성물을 지지체 상에 도포하여 얻어지는 레지스트막에 대해 선택적으로 노광하면, 레지스트막 노광부는 유기계 현상액에 대해 가용성으로부터 난용성으로 변화하는 한편, 레지스트막 미노광부는 가용성인 채로 변화하지 않기 때문에, 유기계 현상액으로 현상함으로써 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된다.

[0072] 구성 단위 (a0) 에 대해 :

[0073] 구성 단위 (a0) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (a0)」 이라고 하는 경우가 있다) 로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0074] 구성 단위 (a0) 은, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함한다. 「산 분해성기」란, 산의 작용에 의해, 당해 산 분해성기의 구조 중의 적어도 일부의 결합이 개열될 수 있는 산 분해성을 갖는 기를 말한다. 구성 단위 (a0) 에 있어서는, 산의 작용에 의해, 산 해리성기 (치환기로서 Ra^{00} 을 갖고, Xa^0 이 Ya^0 과 함께 형성하는 단고리형의 지방족 탄화수소기) 와 그 산 해리성기에 인접하는 산소 원자 사이의 결합이 개열되어, 극성이 높은 극성기 (카르복시기) 가 생성되어 극성이 증대된다.

[0075] [화학식 2]



[0076] [식 중, W 는 중합성기 함유기이다. Ya^0 은 탄소 원자이다. Xa^0 은, Ya^0 과 함께 단고리형의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 단고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. Ra^{00} 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.]

[0078] 상기 식 (a0-1) 중, W 는, 중합성기 함유기이다.

[0079] W 에 있어서의 「중합성기」란, 중합성기를 갖는 화합물이 라디칼 중합 등에 의해 중합하는 것을 가능하게 하는 기이고, 예를 들어 에틸렌성 이중 결합 등의 탄소 원자간의 다중 결합을 포함하는 기를 말한다.

[0080] 중합성기로는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 플루오로비닐기, 디플루오로비닐기, 트리플루오로비닐기, 디플루오로트리플루오로메틸비닐기, 트리플루오로알릴기, 퍼플루오로알릴기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 노닐플루오로부틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 함불소 비닐에테르기, 알릴에테르기, 함불소 알릴에테르기, 스티릴기, 비닐나프틸기, 함불소 스티릴기, 함불소 비닐나프틸기, 노르보르닐기, 함불소 노르보르닐기, 실릴기 등을 들 수 있다.

[0081] 중합성기 함유기로는, 중합성기만으로 구성되는 기이어도 되고, 중합성기와 그 중합성기 이외의 다른 기로 구성되는 기이어도 된다. 그 중합성기 이외의 다른 기로는, 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 들 수 있다.

[0082] W 로는, 예를 들어, 화학식 : $CH_2=C(R)-Ya^{x0}$ 으로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다. 이 화학식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이고, Ya^{x0} 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다.

[0083] 상기의 화학식 중, R 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부

틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기는, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이다. 그 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. R 로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 바람직하고, 공업상 입수의 용이함에서, 수소 원자, 메틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

- [0084] 상기의 화학식 중, Ya^{x0} 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0085] · 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기 :
- [0086] Ya^{x0} 이 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기인 경우, 그 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다.
- [0087] · · Ya^{x0} 에 있어서의 지방족 탄화수소기
- [0088] 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 그 지방족 탄화수소기는, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되고, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0089] 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 또는 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0090] · · · 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기
- [0091] 그 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 이 가장 바람직하다.
- [0092] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기 $[-CH_2-]$, 에틸렌기 $[-(CH_2)_2-]$, 트리메틸렌기 $[-(CH_2)_3-]$, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 펜타메틸렌기 $[-(CH_2)_5-]$ 등을 들 수 있다.
- [0093] 그 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소수 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 탄소수 3 이 가장 바람직하다.
- [0094] 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)_2-$ 등의 알킬메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$, $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 등의 알킬에틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 등의 알킬트리메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.
- [0095] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0096] · · · 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기
- [0097] 그 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 고리 구조 중에 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 포함해도 되는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0098] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소수 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0099] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 다고리형기이어도 되고, 단고리형기이어도 된다. 단고리형의 치환식 탄화수

소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 치환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

- [0100] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0101] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0102] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 더욱 바람직하다.
- [0103] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0104] 상기 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0105] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 그 고리 구조를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환되어도 된다. 그 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는, -O-, -C(=O)-O-, -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O- 가 바람직하다.
- [0106] · · Ya^{x0} 에 있어서의 방향족 탄화수소기
- [0107] 그 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 탄화수소기이다.
- [0108] 이 방향 고리는, 4 n + 2 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않고, 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소수 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 탄소수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0109] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.
- [0110] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 (아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기) ; 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 ; 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 또는 헤테로아릴기) 의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아릴기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 기) 등을 들 수 있다. 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 결합하는 알킬렌기의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 인 것이 특히 바람직하다.
- [0111] 상기 방향족 탄화수소기는, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기 중의 방향 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0112] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 상기 치환기로서의 알콕시기, 할로젠 원자 및 할로젠화 알킬기로는, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.

- [0114] · 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 :
- [0115] Y^a^{x0} 이 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 그 연결기로서 바람직한 것으로는, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), $-S-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-O-$, 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기 [식 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, 0 는 산소 원자이고, m" 는 0 ~ 3 의 정수 (整數) 이다] 등을 들 수 있다.
- [0116] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 $-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-NH-C(=O)-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0117] 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 그 2 개의 탄화수소기로는, 상기 2 개의 연결기로서의 설명에서 예시한 (치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기) 와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0118] Y^{21} 로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0119] Y^{22} 로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0120] 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에 있어서, m" 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다. 요컨대, 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기로는, 식 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 그 식 중, a' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다. b' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.
- [0121] 상기 중에서도, Y^a^{x0} 으로는, 단결합, 에스테르 결합 [$-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$], 에테르 결합 ($-O-$), 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하고, 단결합, 에스테르 결합 [$-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$] 이 보다 바람직하고, 에스테르 결합 [$-C(=O)-O-$] 이 특히 바람직하다.
- [0122] 상기 식 (a0-1) 중, Y^a^0 은 탄소 원자이다. X^a^0 은, Y^a^0 과 함께 단고리형의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. X^a^0 이 Y^a^0 과 함께 형성하는, 단고리형의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 이 단고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다.
- [0123] 이러한 단고리형의 지방족 탄화수소기의 수소 원자가 치환되어 있는 경우, 그 치환기로는, 예를 들어, $-R^{P1}$, $-R^{P2}-O-R^{P1}$, $-R^{P2}-CO-R^{P1}$, $-R^{P2}-CO-OR^{P1}$, $-R^{P2}-O-CO-R^{P1}$, $-R^{P2}-OH$, $-R^{P2}-CN$ 또는 $-R^{P2}-COOH$ (이하 이들 치환기를 종합하여 「Ra⁰⁵」 라고도 한다) 등을 들 수 있다.
- [0124] 여기서, R^{P1} 은, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기, 탄소수 3 ~ 20 의 1 개의 지방족 고리형

포화 탄화수소기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 1 개의 방향족 탄화수소기이다. 또, R^{P2} 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 10 의 2 개의 사슬형 포화 탄화수소기, 탄소수 3 ~ 20 의 2 개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 2 개의 방향족 탄화수소기이다.

[0125] 단, R^{P1} 및 R^{P2} 의 사슬형 포화 탄화수소기, 지방족 고리형 포화 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 상기 지방족 고리형 탄화수소기는, 상기 치환기를 1 종 단독으로 1 개 이상 가지고 있어도 되고, 상기 치환기 중 복수종을 각 1 개 이상 가지고 있어도 된다.

[0126] 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0127] 탄소수 3 ~ 20 의 1 개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데실기, 시클로도데실기 등의 단고리형 지방족 포화 탄화수소기 ; 비시클로[2.2.2]옥타닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데카닐기, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카닐기, 아다만틸기 등의 다고리형 지방족 포화 탄화수소기를 들 수 있다.

[0128] 탄소수 6 ~ 30 의 1 개의 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기를 들 수 있다.

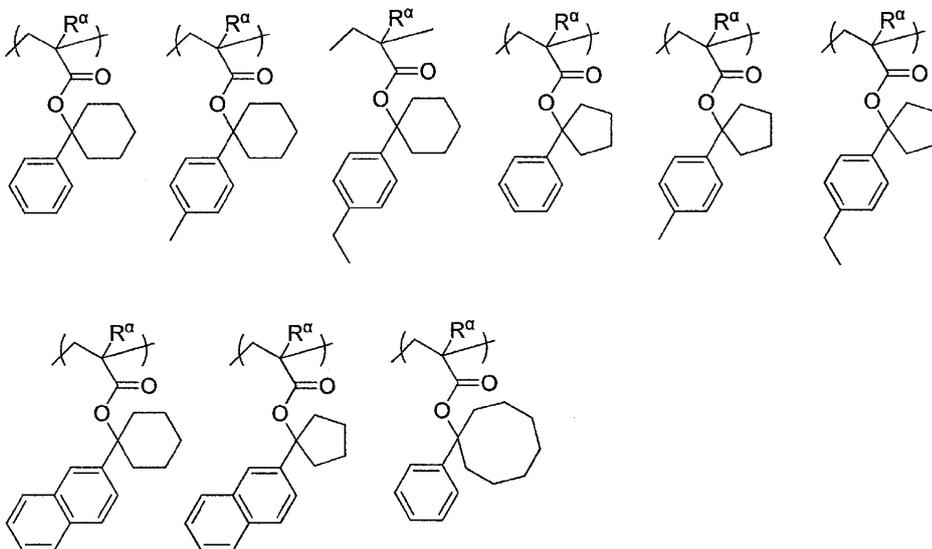
[0129] 상기 식 (a0-1) 중, Ra⁰⁰ 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.

[0130] Ra⁰⁰ 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 탄소수 5 ~ 30 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기를 들 수 있다. 그 중에서도, Ra⁰⁰ 은, 탄소수 6 ~ 15 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 더욱 바람직하고, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 특히 바람직하고, 벤젠으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 가장 바람직하다.

[0131] 식 (a0-1) 중의 Ra⁰⁰ 이 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록실기, 카르복실기, 할로젠 원자 (불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등), 알콕시기 (메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기 등), 알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0132] 이하에 상기 식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 나타낸다. 이하의 각 식 중, R^a 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

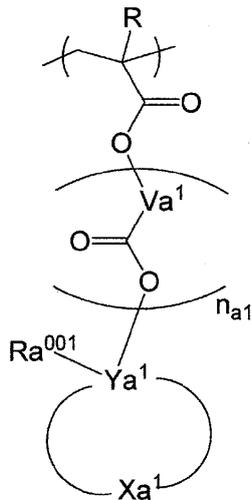
[0133] [화학식 3]



[0134]

[0135] 그 중에서도, 구성 단위 (a0) 으로는, 하기 일반식 (a0-1-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0136] [화학식 4]



(a 0 - 1 - 1)

[0137]

[0138] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기이다. Va⁰¹ 은 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, n_{a01} 은 0 ~ 2 이다. Ya¹ 은 탄소 원자이다.

Xa¹ 은, Ya¹ 과 함께 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기를 형성하는 기이다. 이 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환기로 치환되어 있어도 된다. Ra⁰⁰¹ 은, 페닐기 또는 나프틸기이다.]

[0139]

(a0-1-1) 중, R 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 5 의 할로겐화 알킬기는, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. R 로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 바람직하고, 공업상 입수의 용이함에서, 수소 원자, 메틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0140]

상기 식 (a0-1-1) 중, Va⁰¹ 은, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. Va⁰¹ 에 있어서의 2 개의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다.

[0141]

Va⁰¹ 에 있어서의 2 개의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기는, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되고, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0142]

그 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 또는 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0143]

상기 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 3 이 가장 바람직하다.

[0144]

직사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기 [-CH₂-], 에틸렌기 [-(CH₂)₂-], 트리메틸렌기 [-(CH₂)₃-], 테트라메틸렌기 [-(CH₂)₄-], 펜타메틸렌기 [-(CH₂)₅-] 등을 들 수 있다.

[0145]

상기 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 3 이 가장 바람직하다.

[0146]

분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, -CH(CH₃)-,

-CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂- 등의 알킬메틸렌기 ;
 -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂-, -C(CH₂CH₃)₂-CH₂- 등의 알킬에틸렌기 ;
 -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬트리메틸렌기 ; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0147] 상기 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 지환식 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 상기 직사슬형의 지방족 탄화수소기 또는 상기 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0148] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.

[0149] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는 탄소수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0150] Va⁰¹ 에 있어서의 2 개의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다.

[0151] 이러한 방향족 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 6 ~ 10 이 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0152] 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0153] 그 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 (아릴렌기) ; 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기) 의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아릴기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 기) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬 사슬) 의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0154] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a0) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0155] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 5 ~ 70 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 65 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0156] 구성 단위 (a0) 의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 용이하게 레지스트 패턴을 얻을 수 있고, 감도, 해상성, 러프니스 개선 등의 리소그래피 특성도 향상된다. 또, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.

[0157] 구성 단위 (a1) :

[0158] 구성 단위 (a1) 은, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (단, 구성 단위 (a0) 에 해당하는 것을 제외한다) 이다.

[0159] 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기로는, 예를 들어, 산의 작용에 의해 분해되어 극성기를 생성하는 기를 들 수 있다.

[0160] 극성기로는, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 아미노기, 술포기 (-SO₃H) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도,

구조 중에 -OH 를 함유하는 극성기 (이하 「OH 함유 극성기」 라고 하는 경우가 있다) 가 바람직하고, 카르복시기 또는 수산기가 보다 바람직하고, 카르복시기가 특히 바람직하다.

[0161] 산 분해성기로서 보다 구체적으로는, 상기 극성기가 산 해리성기로 보호된 기 (예를 들어 OH 함유 극성기의 수소 원자를 산 해리성기로 보호한 기) 를 들 수 있다.

[0162] 여기서 「산 해리성기」 란, (i) 산의 작용에 의해, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열될 수 있는 산 해리성을 갖는 기, 또는 (ii) 산의 작용에 의해 일부의 결합이 개열된 후, 다시 탈탄산 반응이 발생함으로써, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열될 수 있는 기의 쌍방을 말한다.

[0163] 산 분해성기를 구성하는 산 해리성기는, 당해 산 해리성기의 해리에 의해 생성되는 극성기보다 극성이 낮은 것이 필요하고, 이로써, 산의 작용에 의해 그 산 해리성기가 해리되었을 때, 그 산 해리성기보다 극성이 높은 극성기가 생성되어 극성이 증대된다. 그 결과, (A1) 성분 전체의 극성이 증대된다. 극성이 증대됨으로써, 상대적으로 현상액에 대한 용해성이 변화하여, 현상액이 알칼리 현상액인 경우에는 용해성이 증대되고, 현상액이 유기계 현상액인 경우에는 용해성이 감소한다.

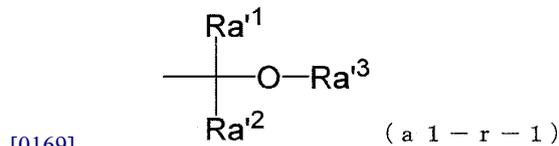
[0164] 산 해리성기로는, 지금까지 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 베이스 수지의 산 해리성기로서 제안되어 있는 것을 들 수 있다.

[0165] 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 베이스 수지의 산 해리성기로서 제안되어 있는 것으로서 구체적으로는, 이하에 설명하는 「아세탈형 산 해리성기」, 「제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기」, 「제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」 를 들 수 있다.

[0166] 아세탈형 산 해리성기 :

[0167] 상기 극성기 중 카르복시기 또는 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-1) 로 나타내는 산 해리성기 (이하 「아세탈형 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0168] [화학식 5]



[0170] [식 중, Ra¹, Ra² 는 수소 원자 또는 알킬기이고, Ra³ 은 탄화수소기이며, Ra³ 은, Ra¹, Ra² 중 어느 것과 결합하여 고리를 형성해도 된다]

[0171] 식 (a1-r-1) 중, Ra¹ 및 Ra² 중, 적어도 일방이 수소 원자인 것이 바람직하고, 양방이 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0172] Ra¹ 또는 Ra² 가 알킬기인 경우, 그 알킬기로는, 상기 a 치환 아크릴산에스테르에 대한 설명에서, a 위치의 탄소 원자에 결합해도 되는 치환기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기를 바람직하게 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0173] 식 (a1-r-1) 중, Ra³ 의 탄화수소기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기, 고리형의 탄화수소기를 들 수 있다.

[0174] 그 직사슬형의 알킬기는, 탄소수가 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0175] 그 분기 사슬형의 알킬기는, 탄소수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 2,2-디메틸부틸

기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 바람직하다.

[0176] Ra^3 이 고리형의 탄화수소기가 되는 경우, 그 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고 방향족 탄화수소기이어도 되고, 또, 다고리형기이어도 되고 단고리형기이어도 된다.

[0177] 단고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0178] 다고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0179] Ra^3 의 고리형의 탄화수소기가 방향족 탄화수소기가 되는 경우, 그 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 탄화수소기이다.

[0180] 이 방향 고리는, $4n + 2$ 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않고, 단고리형이어도 되고 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 6 ~ 12 가 특히 바람직하다.

[0181] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.

[0182] Ra^3 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 또는 헤테로아릴기) ; 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 ; 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등) 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리에 결합하는 알킬렌기의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0183] Ra^3 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^5 와 동일한 기를 들 수 있다.

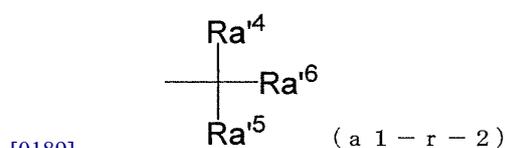
[0184] Ra^3 이, Ra^1 , Ra^2 중 어느 것과 결합하여 고리를 형성하는 경우, 그 고리형기로는, 4 ~ 7 원 (員) 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원 고리가 보다 바람직하다. 그 고리형기의 구체예로는, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0185] 제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기 :

[0186] 상기 극성기 중, 카르복시기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기를 들 수 있다.

[0187] 또한, 하기 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기 중, 알킬기에 의해 구성되는 것을, 이하, 편의상 「제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다.

[0188] [화학식 6]



[0190] [식 중, $Ra^4 \sim Ra^6$ 은 각각 탄화수소기이며, Ra^5 , Ra^6 은 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다]

[0191] Ra'⁴의 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기, 사슬형 혹은 고리형의 알케닐기, 또는 고리형의 탄화수소기를 들 수 있다.

[0192] Ra'⁴에 있어서의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기, 고리형의 탄화수소기(단고리형기인 지방족 탄화수소기, 다고리형기인 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기)는, 상기 Ra'³과 동일한 것을 들 수 있다.

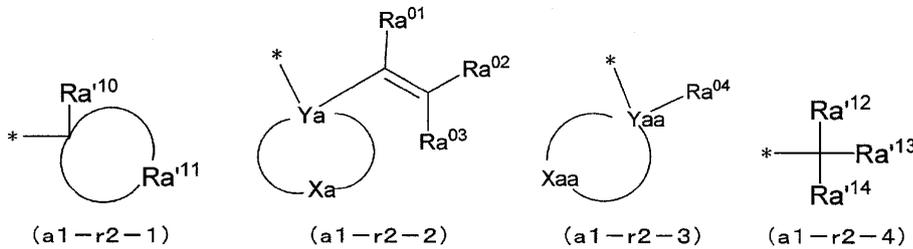
[0193] Ra'⁴에 있어서의 사슬형 혹은 고리형의 알케닐기는, 탄소수 2 ~ 10의 알케닐기가 바람직하다.

[0194] Ra'⁵, Ra'⁶의 탄화수소기로는, 상기 Ra'³과 동일한 것을 들 수 있다.

[0195] Ra'⁵와 Ra'⁶이 서로 결합하여 고리를 형성하는 경우, 하기 일반식(a1-r2-1)로 나타내는 기, 하기 일반식(a1-r2-2)로 나타내는 기, 하기 일반식(a1-r2-3)으로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0196] 한편, Ra'⁴ ~ Ra'⁶이 서로 결합하지 않고, 독립된 탄화수소기인 경우, 하기 일반식(a1-r2-4)로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0197] [화학식 7]



[0198]

[0199] [식(a1-r2-1) 중, Ra'¹⁰은, 탄소수 1 ~ 10의 알킬기, Ra'¹¹은 Ra'¹⁰이 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 고리형기를 형성하는 기를 나타낸다. 식(a1-r2-2) 중, Ya는 탄소 원자이다. Xa는, Ya와 함께 고리형의 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 고리형의 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다.

[0200] Ra'⁰¹ ~ Ra'⁰³은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10의 1개의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 탄소수 3 ~ 20의 1개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기 및 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra'⁰¹ ~ Ra'⁰³의 2개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다. *는 결합손을 나타낸다. 식(a1-r2-3) 중, Yaa는 탄소 원자이다. Xaa는, Yaa와 함께 지방족 고리형기(단, 단고리형의 지방족 탄화수소기를 제외한다)를 형성하는 기이다. Ra'⁰⁴는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다. *는 결합손을 나타낸다. 식(a1-r2-4) 중, Ra'¹² 및 Ra'¹³은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10의 1개의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 수소 원자이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra'¹⁴는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다. *는 결합손을 나타낸다(이하 동일).]

[0201] 식(a1-r2-1) 중, Ra'¹⁰의 탄소수 1 ~ 10의 알킬기는, 식(a1-r-1)에 있어서의 Ra'³의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기로서 예시한 기가 바람직하다.

[0202] Ra'¹⁰은, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0203] 식(a1-r2-1) 중, Ra'¹¹이 Ra'¹⁰이 결합한 탄소 원자와 함께 형성하는 지방족 고리형기는, 식(a1-r-1)에 있어서의 Ra'³의 단고리형기 또는 다고리형기인 지방족 탄화수소기로서 예시한 기가 바람직하다.

[0204] 식(a1-r2-2) 중, Xa가 Ya와 함께 형성하는 고리형의 탄화수소기로는, 상기 식(a1-r-1) 중의 Ra'³에 있어서

의 고리형의 1 개의 탄화수소기 (단고리형의 지방족 탄화수소기, 다고리형의 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기) 로부터 수소 원자 1 개 이상을 추가로 제거한 기를 들 수 있다.

- [0205] Xa 가 Ya 와 함께 형성하는 고리형의 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 치환기로는, 상기 Ra³ 에 있어서의 고리형의 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0206] 식 (a1-r2-2) 중, Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 에 있어서의 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다.
- [0207] Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 에 있어서의 탄소수 3 ~ 20 의 1 개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데실기, 시클로도데실기 등의 단고리형 지방족 포화 탄화수소기 ; 비시클로[2.2.2]옥타닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데카닐기, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카닐기, 아다만틸기 등의 다고리형 지방족 포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0208] Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 은, 그 중에서도, 구성 단위 (a1) 을 유도하는 단량체 화합물의 합성 용이성의 관점에서, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기가 바람직하고, 그 중에서도, 수소 원자, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.
- [0209] 상기 Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 으로 나타내는 사슬형 포화 탄화수소기, 또는 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra⁰⁵ 와 동일한 기를 들 수 있다.
- [0210] Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 의 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성함으로써 생성되는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기로는, 예를 들어, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 메틸시클로펜테닐기, 메틸시클로헥세닐기, 시클로펜틸리텐에테닐기, 시클로헥실리텐에테닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 구성 단위 (a1) 을 유도하는 단량체 화합물의 합성 용이성의 관점에서, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로펜틸리텐에테닐기가 바람직하다.
- [0211] 식 (a1-r2-3) 중, Xaa 가 Yaa 와 함께 형성하는 지방족 고리형기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의 Ra³ 의 다고리형기인 지방족 탄화수소기로서 예시한 기가 바람직하다.
- [0212] 식 (a1-r2-3) 중, Ra⁰⁴ 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 탄소수 5 ~ 30 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기를 들 수 있다. 그 중에서도, Ra⁰⁴ 는, 탄소수 6 ~ 15 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 더욱 바람직하고, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 특히 바람직하고, 벤젠으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 가장 바람직하다.
- [0213] 식 (a1-r2-3) 중의 Ra⁰⁴ 가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록실기, 카르복실기, 할로젠 원자 (불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등), 알콕시기 (메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등), 알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0214] 식 (a1-r2-4) 중, Ra¹² 및 Ra¹³ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 수소 원자이다. Ra¹² 및 Ra¹³ 에 있어서의 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기로는, 상기의 Ra⁰¹ ~ Ra⁰³ 에 있어서의, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 사슬형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다.
- [0215] Ra¹² 및 Ra¹³ 은, 그 중에서도, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0216] 상기 Ra¹² 및 Ra¹³ 으로 나타내는 사슬형 포화 탄화수소기가 치환되어 있는 경우, 그 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra⁰⁵ 와 동일한 기를 들 수 있다.

[0217] 식 (a1-r2-4) 중, Ra^{14} 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다. Ra^{14} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, Ra^{04} 에 있어서의 방향족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, Ra^{14} 는, 탄소수 6 ~ 15 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 더욱 바람직하고, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 특히 바람직하고, 나프탈렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 가장 바람직하다.

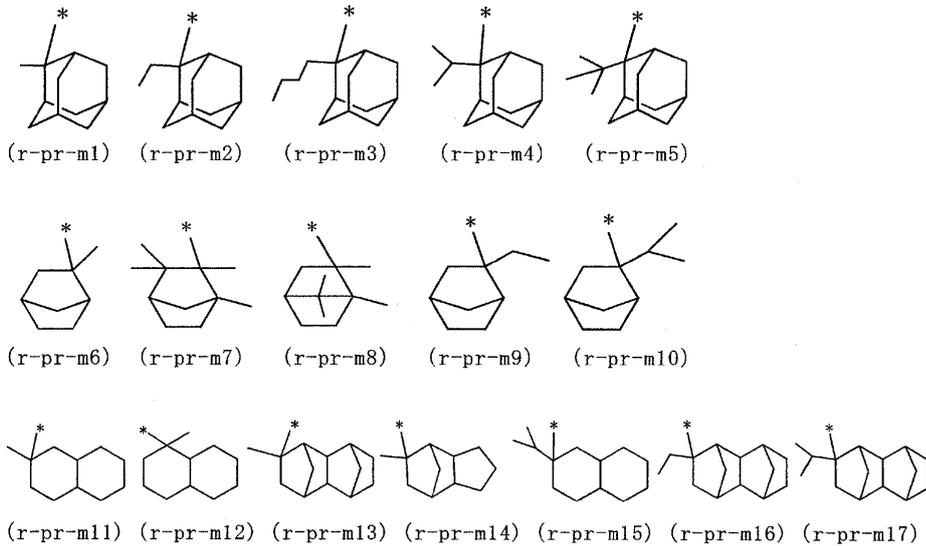
[0218] Ra^{14} 가 가지고 있어도 되는 치환기로는, Ra^{04} 가 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0219] 식 (a1-r2-4) 중의 Ra^{14} 가 나프틸기인 경우, 상기 식 (a1-r2-4) 에 있어서의 제 3 급 탄소 원자와 결합하는 위치는, 나프틸기의 1 위치 또는 2 위치 중 어느 것이어도 된다.

[0220] 식 (a1-r2-4) 중의 Ra^{14} 가 안트릴기인 경우, 상기 식 (a1-r2-4) 에 있어서의 제 3 급 탄소 원자와 결합하는 위치는, 안트릴기의 1 위치, 2 위치 또는 9 위치 중 어느 것이어도 된다.

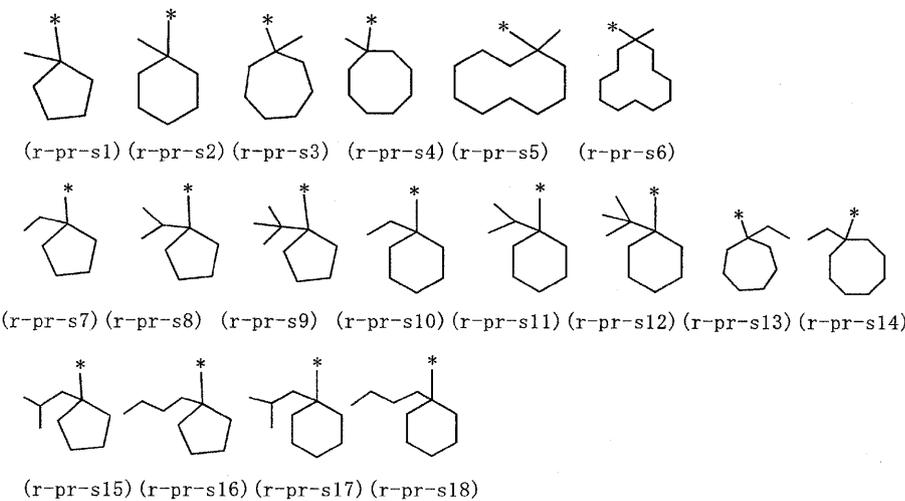
[0221] 상기 식 (a1-r2-1) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 예시한다.

[0222] [화학식 8]



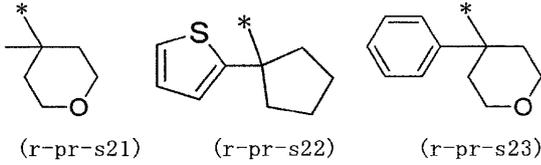
[0223]

[0224] [화학식 9]



[0225]

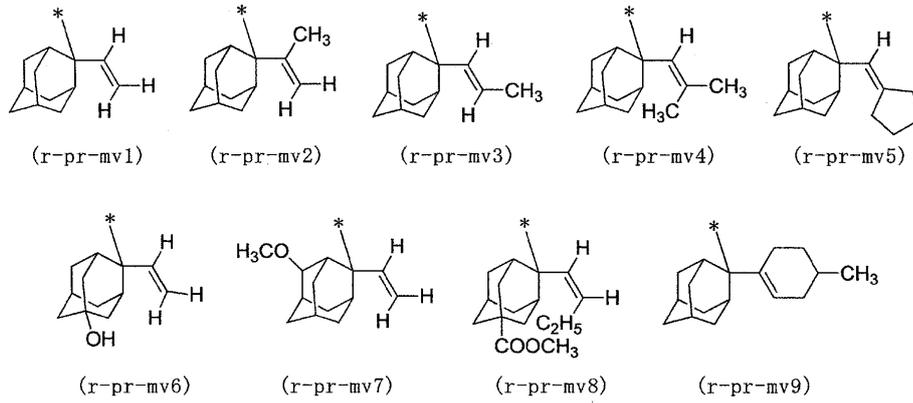
[0226] [화학식 10]



[0227]

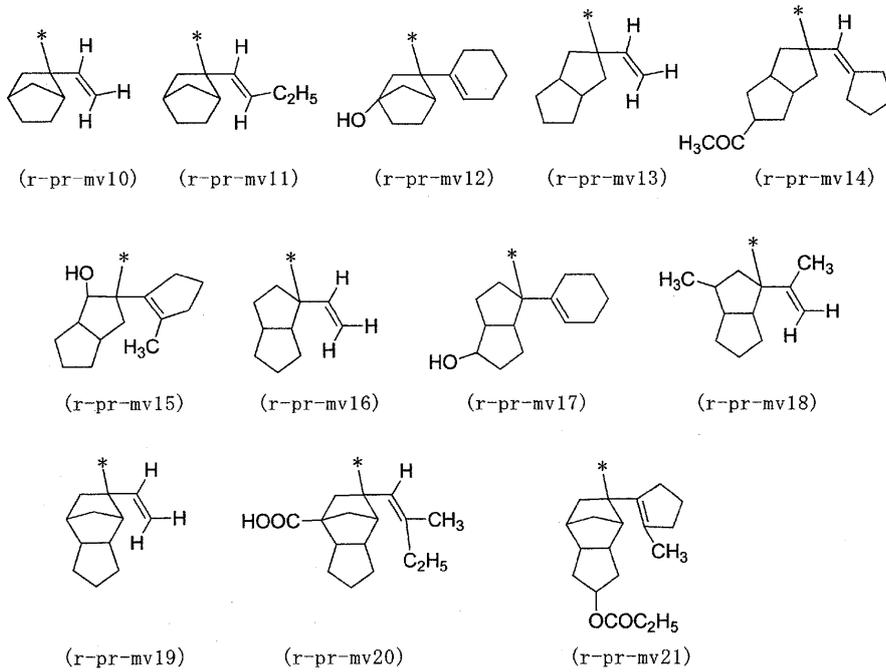
[0228] 상기 식 (a1-r2-2) 로 나타내는 거의 구체예를 이하에 예시한다.

[0229] [화학식 11]



[0230]

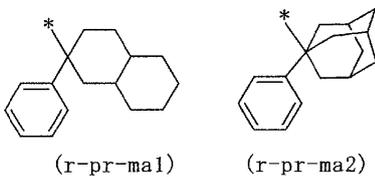
[0231] [화학식 12]



[0232]

[0233] 상기 식 (a1-r2-3) 으로 나타내는 거의 구체예를 이하에 예시한다.

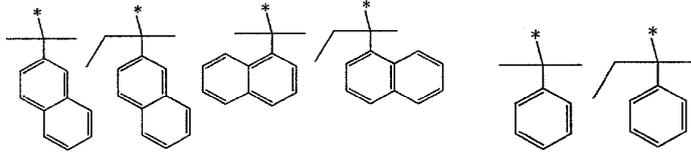
[0234] [화학식 13]



[0235]

[0236] 상기 식 (a1-r2-4) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 예시한다.

[0237] [화학식 14]

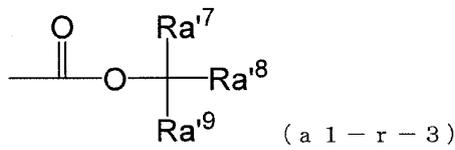


[0238] (r-pr-cm1) (r-pr-cm2) (r-pr-cm3) (r-pr-cm4) (r-pr-cs1) (r-pr-cs2)

[0239] · 제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기 :

[0240] 상기 극성기 중 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기 (이하 편의상 「제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」 라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0241] [화학식 15]



[0242]

[0243] [식 중, Ra'⁷ ~ Ra'⁹ 는 각각 알킬기이다]

[0244] 식 (a1-r-3) 중, Ra'⁷ ~ Ra'⁹ 는, 각각 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

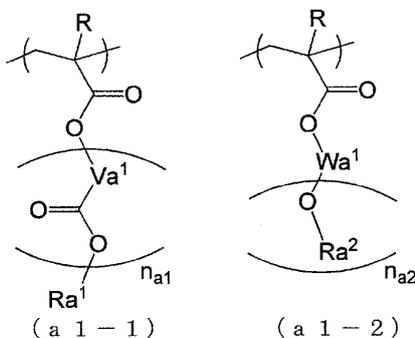
[0245] 또, 각 알킬기의 합계의 탄소수는, 3 ~ 7 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 4 인 것이 가장 바람직하다.

[0246] 구성 단위 (a1) 로는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위, 아크릴아미드로부터 유도되는 구성 단위, 하이드록시스티렌 혹은 하이드록시스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 수산기에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위, 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 -C(=O)-OH 에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0247] 구성 단위 (a1) 로는, 상기 중에서도, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0248] 이러한 구성 단위 (a1) 의 바람직한 구체예로는, 하기 일반식 (a1-1) 또는 (a1-2) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0249] [화학식 16]



[0250]

[0251] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. Va¹ 은, 에테르 결합을 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. n_{a1} 은, 0 ~ 2 의 정수이다. Ra¹ 은, 상기

일반식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다. Wa^1 은 $n_{a2} + 1$ 개의 탄화수소기이고, n_{a2} 는 1 ~ 3 의 정수이고, Ra^2 는 상기 식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기이다.]

[0252] 상기 식 (a1-1) 중, R 및 Va^1 은, 상기 식 (a0-1-1) 중의 R 및 Va^1 과 동일하다.

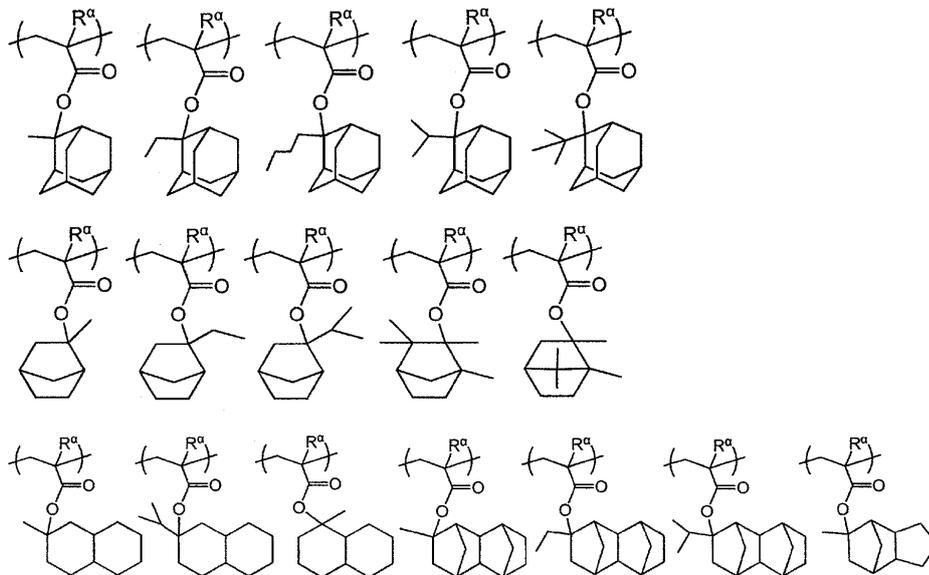
[0253] 상기 식 (a1-1) 중, Ra^1 은, 상기 식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다.

[0254] 상기 식 (a1-2) 중, Wa^1 에 있어서의 $n_{a2} + 1$ 개의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다. 그 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미하고, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되고, 통상은 포화인 것이 바람직하다. 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기와 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 조합한 기를 들 수 있다.

[0255] 상기 $n_{a2} + 1$ 가는, 2 ~ 4 가가 바람직하고, 2 또는 3 가가 보다 바람직하다.

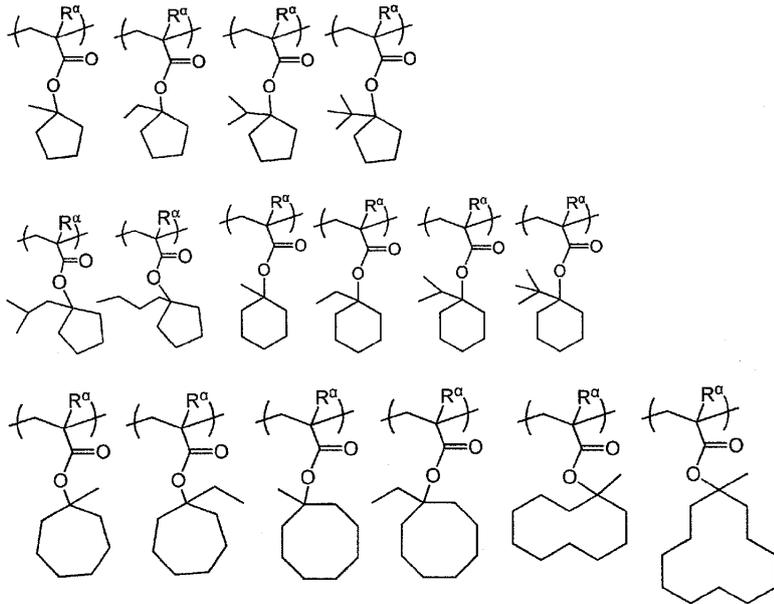
[0256] 이하에 상기 식 (a1-1) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 나타낸다. 이하의 각 식 중, R^a 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0257] [화학식 17]



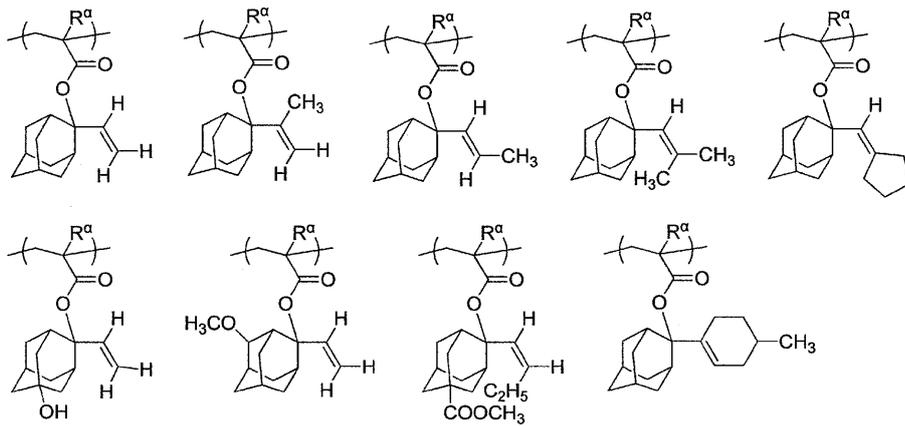
[0258]

[0259] [화학식 18]



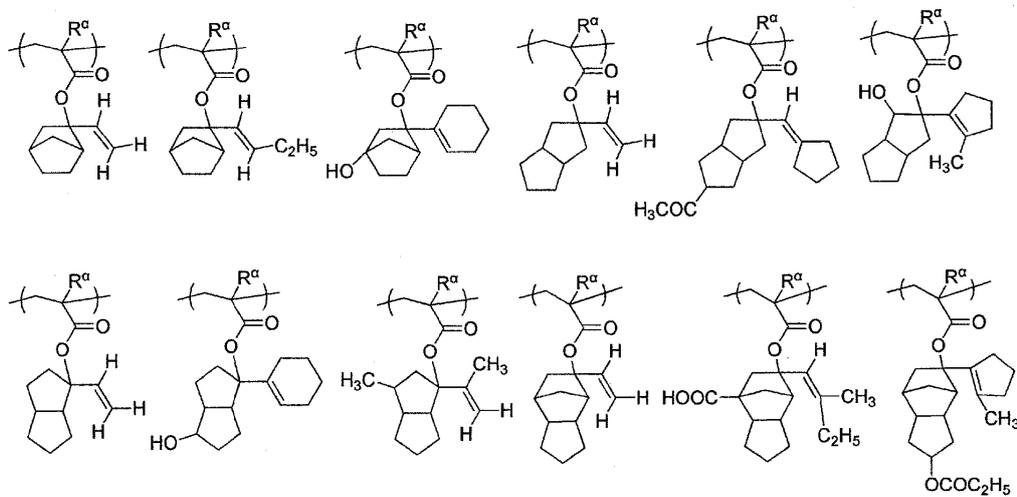
[0260]

[0261] [화학식 19]



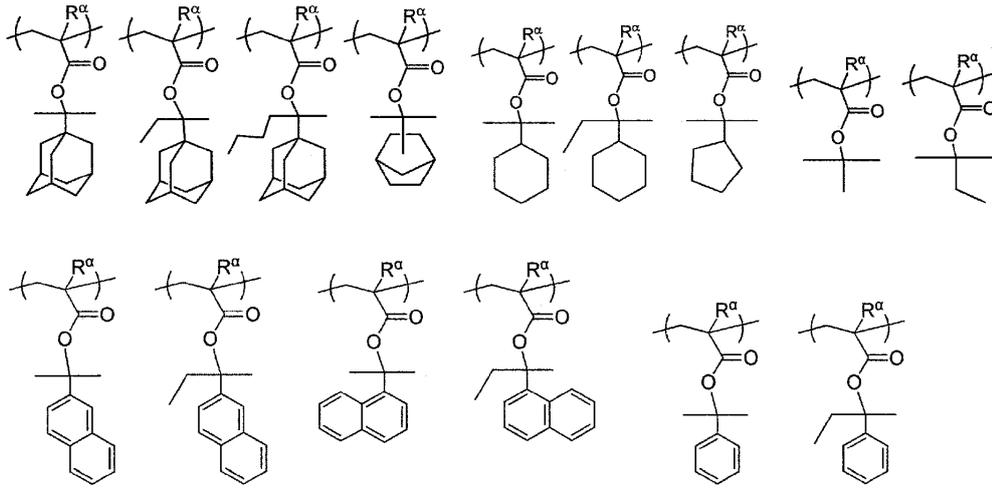
[0262]

[0263] [화학식 20]



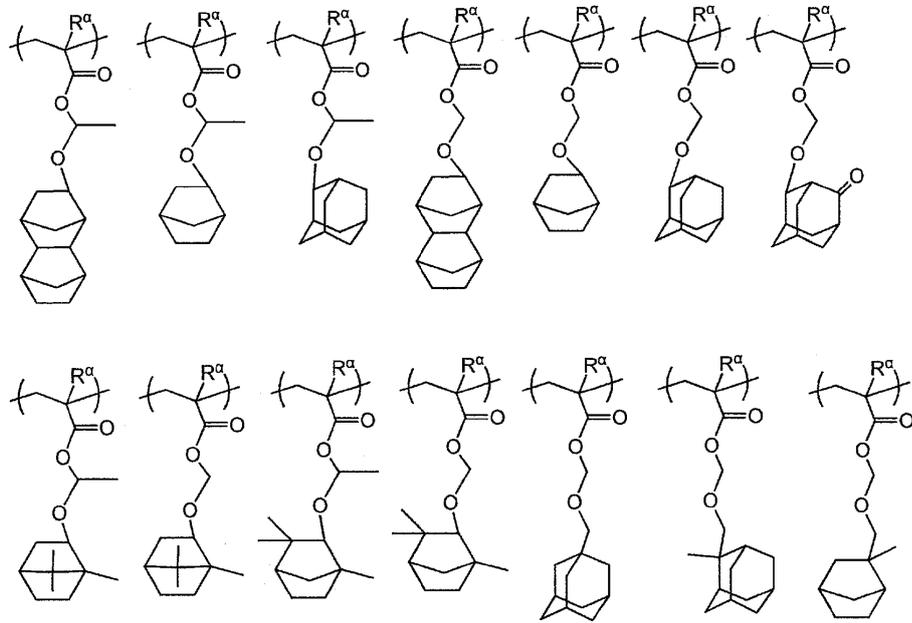
[0264]

[0265] [화학식 21]



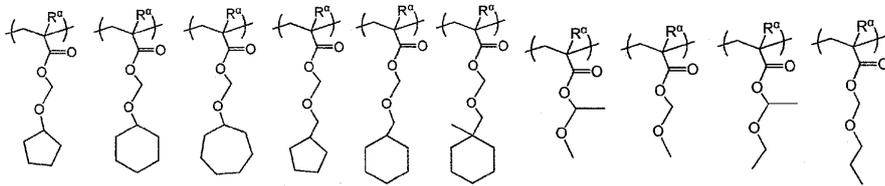
[0266]

[0267] [화학식 22]



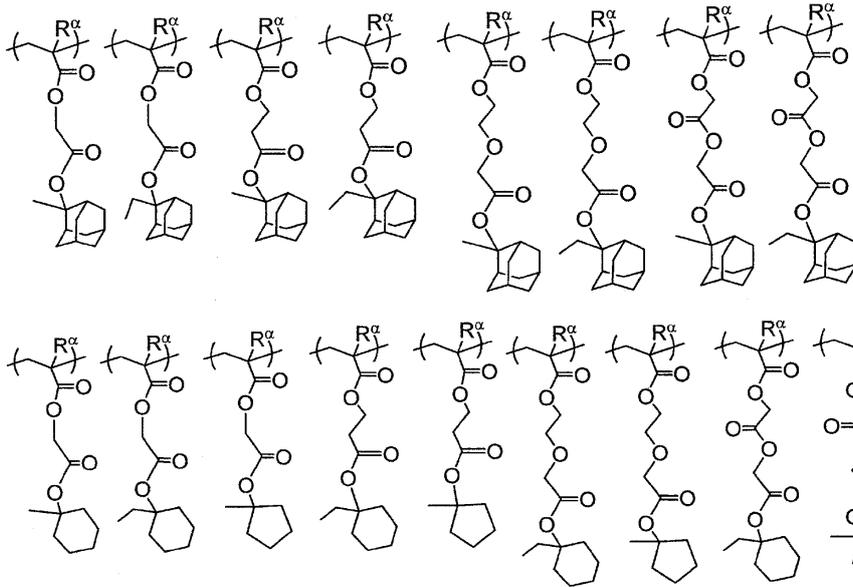
[0268]

[0269] [화학식 23]



[0270]

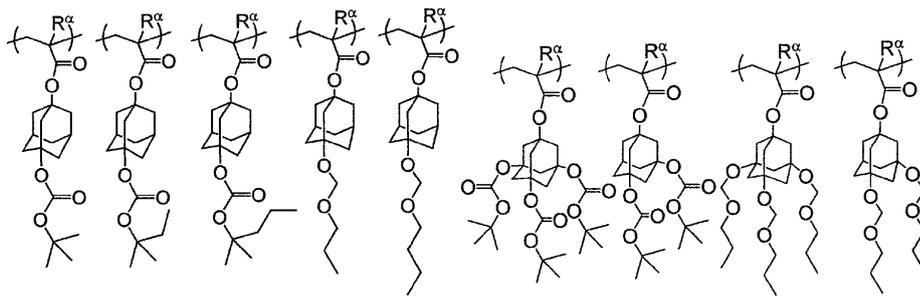
[0271] [화학식 24]



[0272]

[0273] 이하에 상기 식 (a1-2) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 나타낸다.

[0274] [화학식 25]



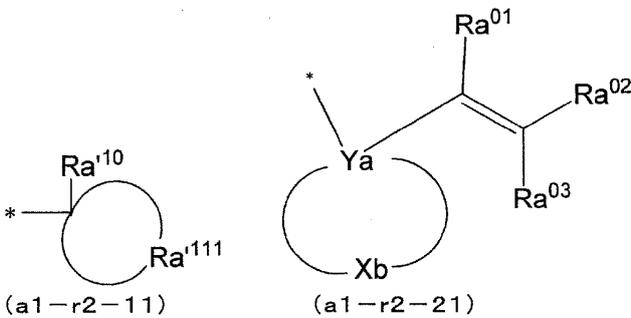
[0275]

[0276] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a1) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0277] 구성 단위 (a1) 로는, 전자선이나 EUV 에 의한 리소그래피에서의 특성 (감도, 형상 등) 을 보다 높이기 쉬운 점에서, 상기 식 (a1-1) 로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0278] 또, 리프니스 저감의 관점에서, 상기 식 (a1-1) 에 있어서의 Ra¹ 의 산 해리성기로는, 하기 일반식 (a1-r2-11) 또는 (a1-r2-21) 로 나타내는 산 해리성기가 바람직하다.

[0279] [화학식 26]



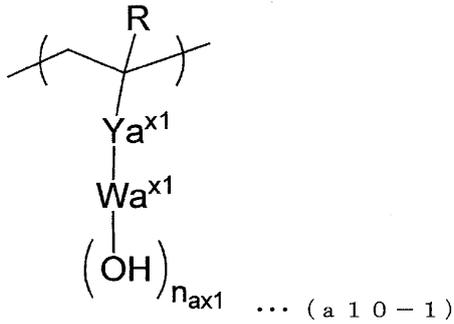
[0280]

[0281] [식 (a1-r2-11) 중, Ra¹⁰ 은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, Ra¹¹¹ 은 Ra¹⁰ 이 결합한 탄소 원자와 함께 단고리의 지방족 고리형기를 형성하는 기를 나타낸다. 식 (a1-r2-2) 중, Ya 는 탄소 원자이다. Xb 는, Ya 와 함께 단고리의 지방족 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 단고리의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일

부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 1 개의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 탄소수 3 ~ 20 의 1 개의 지방족 고리형 포화 탄화수소기이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기 및 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ 의 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다. * 는 결합손을 나타낸다.]

- [0282] 식 (a1-r2-11) 중, Ra'^{10} 은, 상기 식 (a1-r2-1) 중의 Ra'^{10} 과 동일하다.
- [0283] 식 (a1-r2-11) 중, Ra'^{111} 이 Ra'^{10} 이 결합한 탄소 원자와 함께 형성하는 단고리의 지방족 탄화수소기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의 Ra'^3 의 단고리형기인 지방족 탄화수소기로서 예시한 기가 바람직하다.
- [0284] 식 (a1-r2-21) 중, Xb 가 Ya 와 함께 형성하는 단고리의 지방족 탄화수소기로는, 상기 식 (a1-r-1) 중의 Ra'^3 에 있어서의 고리형의 1 개의 탄화수소기로서의 단고리형의 지방족 탄화수소기로부터 수소 원자 1 개 이상을 추가로 제거한 기를 들 수 있다.
- [0285] Xb 가 Ya 와 함께 형성하는 단고리의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 치환기로는, 상기 Ra'^3 에 있어서의 고리형의 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, Xb 가 Ya 와 함께 형성하는 단고리의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 시클로펜탄 또는 시클로헥산으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하다.
- [0286] 식 (a1-r2-21) 중, $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ 은, 상기 식 (a1-r2-2) 중의 $Ra^{01} \sim Ra^{03}$ 과 동일하다.
- [0287] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 5 ~ 70 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 65 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0288] 구성 단위 (a1) 의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 용이하게 레지스트 패턴을 얻을 수 있고, 감도, 해상성, 러프니스 개선 등의 리소그래피 특성도 향상된다. 또, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.
- [0289] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0) 과 구성 단위 (a1) 의 비율 (몰비) 은, 구성 단위 (a0)/구성 단위 (a1) = 8/2 ~ 1/9 인 것이 바람직하고, 8/2 ~ 4/6 이 보다 바람직하고, 7/3 ~ 5/5 가 더욱 바람직하다.
- [0290] 또, (A1) 성분 중의 상기 구성 단위 (a0) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 합계의 함유량은, 상기 수치 성분 (A1) 을 구성하는 전체 구성 단위 (100 몰%) 에 대하여 20 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 30 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0291] 그 밖의 구성 단위에 대해 :
- [0292] 이러한 (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 에 더하여, 필요에 따라 그 밖의 구성 단위를 갖는 것이어도 된다.
- [0293] 그 밖의 구성 단위로는, 예를 들어, 일반식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위 (a10) ; 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a2) ; 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위 (a3) (단, 구성 단위 (a1) 또는 구성 단위 (a2) 에 해당하는 것을 제외한다) ; 산 비헤리성의 지방족 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a4) ; 스티렌 또는 그 유도체로부터 유도되는 구성 단위 등을 들 수 있다.
- [0294] 구성 단위 (a10) 에 대해 :
- [0295] 구성 단위 (a10) 은, 하기 일반식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위이다.

[0296] [화학식 27]



[0297]

[0298] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. $Y a^{x1}$ 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다. $W a^{x1}$ 은, $(n_{ax1} + 1)$ 개의 방향족 탄화수소기이다. n_{ax1} 은, 1 이상의 정수이다.]

[0299] 상기 식 (a10-1) 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다.

[0300] R 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다.

[0301] R 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기는, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.

[0302] R 로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 바람직하고, 공업상 입수의 용이함에서, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0303] 상기 식 (a10-1) 중, $Y a^{x1}$ 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다.

[0304] 상기의 화학식 중, $Y a^{x1}$ 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0305] · 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기 :

[0306] $Y a^{x1}$ 이 치환기를 가져도 되는 2 개의 탄화수소기인 경우, 그 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다.

[0307] · · $Y a^{x1}$ 에 있어서의 지방족 탄화수소기

[0308] 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 그 지방족 탄화수소기는, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되고, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0309] 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 또는 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0310] · · · 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기

[0311] 그 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 이 가장 바람직하다.

[0312] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기 $[-CH_2-]$, 에틸렌기 $[-(CH_2)_2-]$, 트리메틸렌기 $[-(CH_2)_3-]$, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 펜타메틸렌기 $[-(CH_2)_5-]$ 등을 들 수 있다.

- [0313] 그 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소수 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 탄소수 3 이 가장 바람직하다.
- [0314] 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 등의 알킬메틸렌기 ; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 등의 알킬에틸렌기 ; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 등의 알킬트리메틸렌기 ; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.
- [0315] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0316] . . . 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기
- [0317] 그 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 고리 구조 중에 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 포함해도 되는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0318] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소수 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0319] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 다고리형기이어도 되고, 단고리형기이어도 된다. 단고리형의 치환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 치환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0320] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0321] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0322] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 더욱 바람직하다.
- [0323] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0324] 상기 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0325] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 그 고리 구조를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 포함하는 치환기로 치환되어도 된다. 그 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$ 가 바람직하다.
- [0326] . . . $\text{Y}^{\text{a}1}$ 에 있어서의 방향족 탄화수소기
- [0327] 그 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 탄화수소기이다.
- [0328] 이 방향 고리는, $4n + 2$ 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않고, 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소수 5 ~ 20 이 보다 바람직

하고, 탄소수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0329] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.

[0330] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 (아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기) ; 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 ; 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 또는 헤테로아릴기) 의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아릴기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 기) 등을 들 수 있다. 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기에 결합하는 알킬렌기의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0331] 상기 방향족 탄화수소기는, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기 중의 방향 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기 등을 들 수 있다.

[0332] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0333] 상기 치환기로서의 알콕시기, 할로젠 원자 및 할로젠화 알킬기로는, 상기 고리형의 지방족 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환하는 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0334] · 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 :

[0335] Ya^{x1} 이 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 그 연결기로서 바람직한 것으로는, $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), $-S-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-O-$, 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기 [식 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, 0 는 산소 원자이고, m" 는 0 ~ 3 의 정수이다] 등을 들 수 있다.

[0336] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 $-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-NH-C(=O)-$, $-NH-$, $-NH-C(=NH)-$ 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.

[0337] 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 그 2 개의 탄화수소기로는, 상기 Ya^{x1} 에 있어서의 2 개의 연결기로서의 설명에서 예시한 (치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기) 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0338] Y^{21} 로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.

[0339] Y^{22} 로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0340] 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에 있어서, m" 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하

고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다. 요컨대, 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기로는, 식 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 그 식 중, a' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다. b' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

[0341] 상기 중에서도, Y^{x1} 로는, 단결합, 에스테르 결합 $[-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-]$, 에테르 결합 $(-O-)$, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하고, 단결합, 에스테르 결합 $[-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-]$ 가 보다 바람직하다.

[0342] 상기 식 (a10-1) 중, W^{x1} 은, $(n_{ax1} + 1)$ 개의 방향족 탄화수소기이다.

[0343] W^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 방향 고리로부터 $(n_{ax1} + 1)$ 개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다. 여기서의 방향 고리는, $4n + 2$ 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않고, 단고리형이어도 되고 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소수 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 탄소수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다. 그 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.

[0344] 또, W^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 $(n_{ax1} + 1)$ 개의 수소 원자를 제거한 기도 들 수 있다.

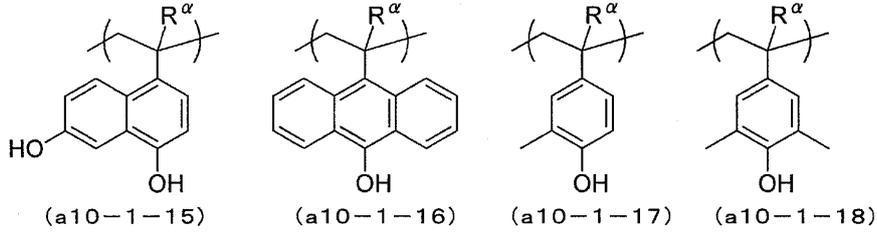
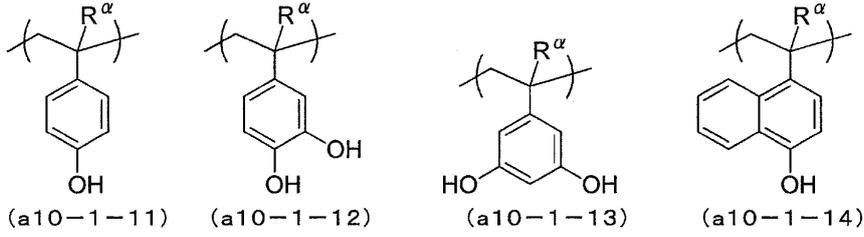
[0345] 상기 중에서도, W^{x1} 로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 비페닐로부터 $(n_{ax1} + 1)$ 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 $(n_{ax1} + 1)$ 개의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠으로부터 $(n_{ax1} + 1)$ 개의 수소 원자를 제거한 기가 더욱 바람직하다.

[0346] 상기 식 (a10-1) 중, n_{ax1} 은, 1 이상의 정수이고, 1 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1, 2 또는 3 이 더욱 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0347] 이하에, 상기 식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위 (a10) 의 구체예를 나타낸다.

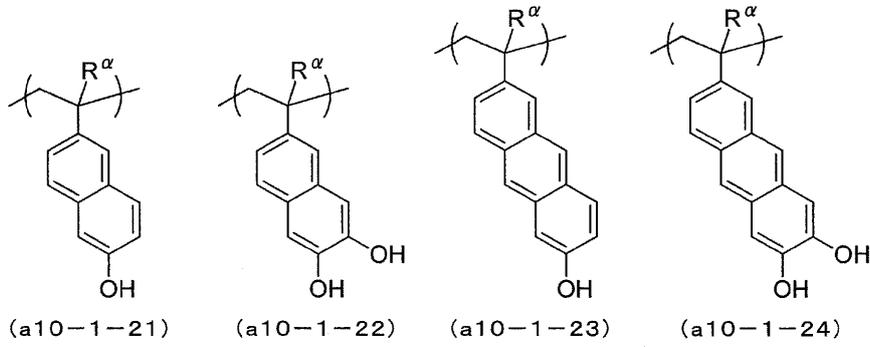
[0348] 이하의 각 식 중, R^a 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0349] [화학식 28]



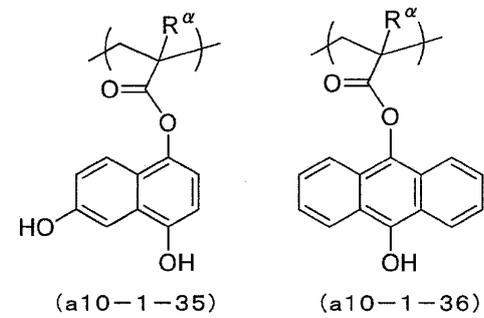
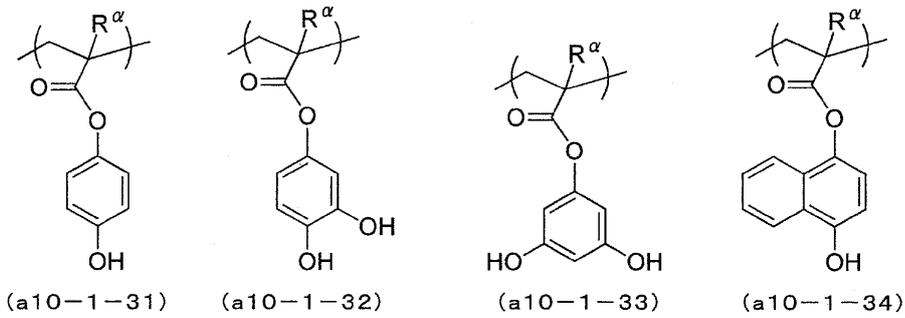
[0350]

[0351] [화학식 29]



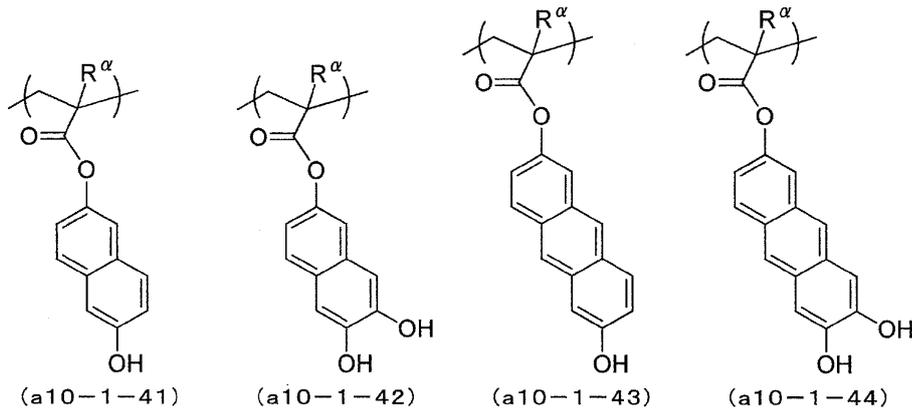
[0352]

[0353] [화학식 30]



[0354]

[0355] [화학식 31]



[0356] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a10) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0358] (A1) 성분이 구성 단위 (a10) 을 갖는 경우, (A1) 성분 중의 구성 단위 (a10) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 20 ~ 80 몰% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하고, 30 ~ 50 몰% 가 특히 바람직하다.

[0359] 구성 단위 (a10) 의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 감도가 보다 높아지기 쉬워진다. 한편, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 균형을 잡기 쉬워진다.

[0360] 구성 단위 (a2) 에 대해 :

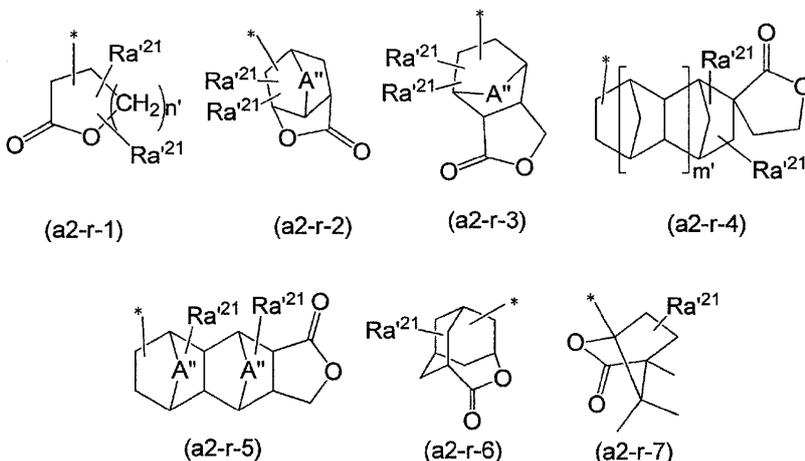
[0361] (A1) 성분은, 구성 단위 (a0-1) 및 (a0-2) 에 더하여, 추가로 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a2) 를 가져도 된다.

[0362] 구성 단위 (a2) 의 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기는, (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데에 있어서 유효한 것이다. 또, 구성 단위 (a2) 를 가짐으로써, 알칼리 현상 프로세스에 있어서는, 현상시에, 레지스트막의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아진다.

[0363] 「락톤 함유 고리형기」 란, 그 고리 골격 중에 -O-C(=O)- 를 포함하는 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 락톤 고리를 첫 번째 고리로서 세어, 락톤 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. 락톤 함유 고리형기는, 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다.

[0364] 구성 단위 (a2) 에 있어서의 락톤 함유 고리형기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0365] [화학식 32]



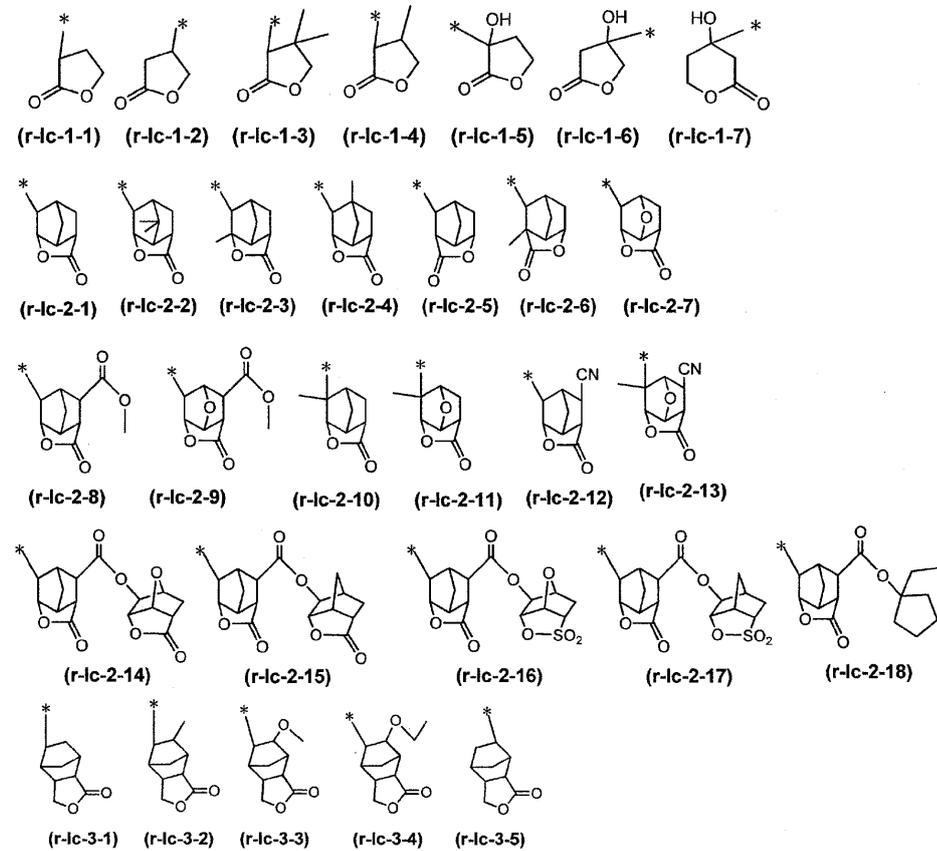
[0366]

- [0367] [식 중, Ra^{21} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, $-COOR$, $-OC(=O)R$, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ; R 는 수소 원자, 알킬기, 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다. A 는 산소 원자 ($-O-$) 혹은 황 원자 ($-S-$) 를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다. n' 는 0 ~ 2 의 정수이고, m' 는 0 또는 1 이다.]
- [0368] 상기 식 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ 중, Ra^{21} 에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 그 알킬기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0369] Ra^{21} 에 있어서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다.
- [0370] 그 알콕시기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 Ra^{21} 에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기와 산소 원자 ($-O-$) 가 연결된 기를 들 수 있다.
- [0371] Ra^{21} 에 있어서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0372] Ra^{21} 에 있어서의 할로젠화 알킬기로는, 상기 Ra^{21} 에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠화 알킬기로는, 불소화 알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0373] Ra^{21} 에 있어서의 $-COOR$, $-OC(=O)R$ 에 있어서, R 는 모두 수소 원자, 알킬기, 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다.
- [0374] R 에 있어서의 알킬기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 탄소수는 1 ~ 15 가 바람직하다.
- [0375] R 가 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0376] R 가 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로hexan 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0377] R 에 있어서의 락톤 함유 고리형기로는, 상기 일반식 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ 로 각각 나타내는 기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0378] R 에 있어서의 카보네이트 함유 고리형기로는, 후술하는 카보네이트 함유 고리형기와 동일하고, 구체적으로는 일반식 $(ax3-r-1) \sim (ax3-r-3)$ 으로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.
- [0379] R 에 있어서의 $-SO_2-$ 함유 고리형기로는, 후술하는 $-SO_2-$ 함유 고리형기와 동일하고, 구체적으로는 일반식 $(a5-r-1) \sim (a5-r-4)$ 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.
- [0380] Ra^{21} 에 있어서의 하이드록시알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 Ra^{21} 에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0381] 상기 일반식 $(a2-r-2)$, $(a2-r-3)$, $(a2-r-5)$ 중, A 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다. 그 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 경우, 그 구체예로는, 상기 알킬렌기의 말단 또는

탄소 원자간에 -O- 또는 -S- 가 개재하는 기를 들 수 있고, 예를 들어 -O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂- 등을 들 수 있다. A" 로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

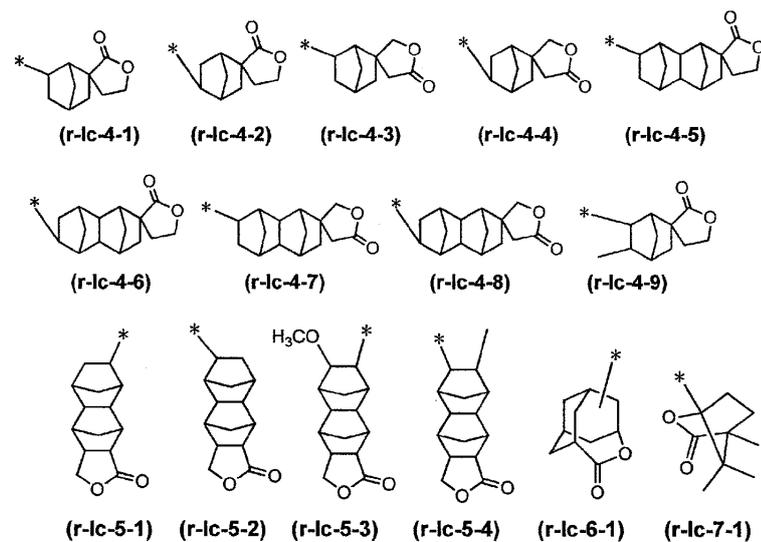
[0382] 하기에 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기의 구체예를 예시한다.

[0383] [화학식 33]



[0384]

[0385] [화학식 34]



[0386]

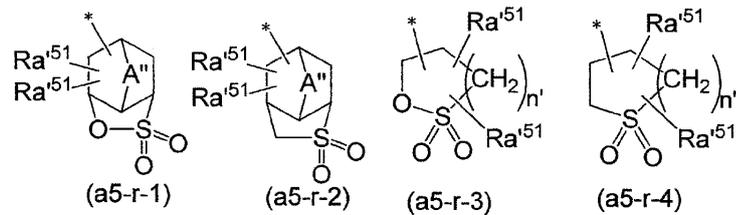
[0387] 「-SO₂- 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 포함하는 고리를 함유하는 고리형기를 나타내고, 구체적으로는, -SO₂- 에 있어서의 황 원자 (S) 가 고리형기의 고리 골격의 일부를 형성하는 고리형기이다. 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 포함하는 고리를 첫 번째 고리로서 세어, 그 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로

다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. $-SO_2-$ 함유 고리형기는, 단 고리형기이어도 되고 다고리형기이어도 된다.

[0388] $-SO_2-$ 함유 고리형기는, 특히, 그 고리 골격 중에 $-O-SO_2-$ 를 포함하는 고리형기, 즉, $-O-SO_2-$ 중의 $-O-S-$ 가 고리 골격의 일부를 형성하는 술통 (sultone) 고리를 함유하는 고리형기인 것이 바람직하다.

[0389] $-SO_2-$ 함유 고리형기로서, 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0390] [화학식 35]



[0391]

[0392] [식 중, Ra^{51} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, $-COOR''$, $-OC(=O)R''$, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이다. R'' 는 수소 원자, 알킬기, 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다. A'' 는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어 도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다.

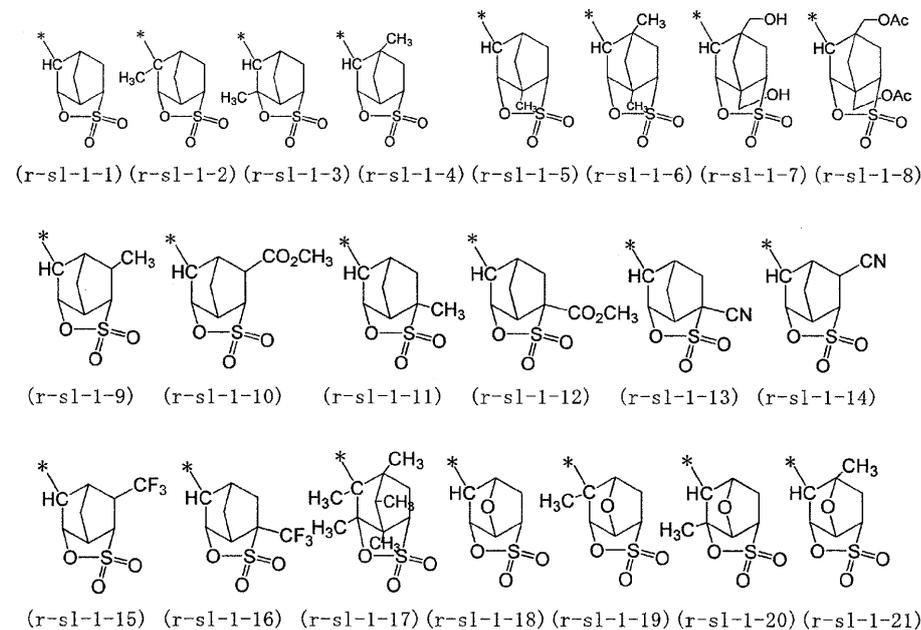
[0393] n' 는 0 ~ 2 의 정수이다.]

[0394] 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-2) 중, A'' 는, 상기 일반식 (a2-r-2), (a2-r-3), (a2-r-5) 중의 A'' 와 동일하다.

[0395] Ra^{51} 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, $-COOR''$, $-OC(=O)R''$, 하이드록시알킬기로 는, 각각 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중의 Ra^{21} 에 대한 설명에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

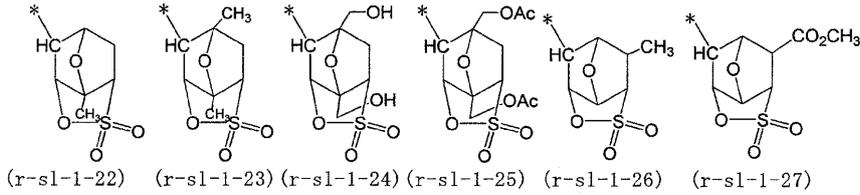
[0396] 하기에 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 기의 구체예를 예시한다. 식 중의 「Ac」 는, 아세틸기를 나타낸다.

[0397] [화학식 36]



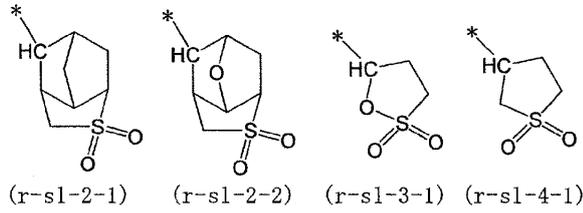
[0398]

[0399] [화학식 37]



[0400] (r-sl-1-28) (r-sl-1-29) (r-sl-1-30) (r-sl-1-31) (r-sl-1-32) (r-sl-1-33)

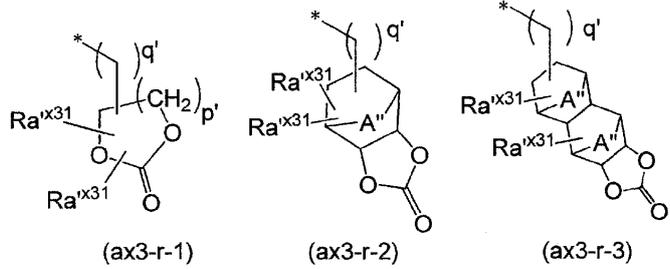
[0401] [화학식 38]



[0402] [0403] 「카보네이트 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에 -O-C(=O)-O- 를 포함하는 고리 (카보네이트 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 카보네이트 고리를 첫 번째 고리로서 세어, 카보네이트 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. 카보네이트 함유 고리형기는, 단고리형기이어서도 되고, 다고리형기이어서도 된다.

[0404] 카보네이트 고리 함유 고리형기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 하기 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 으로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0405] [화학식 39]



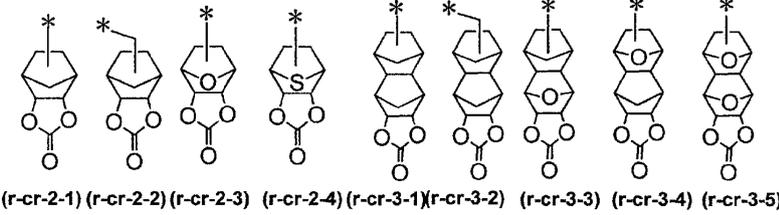
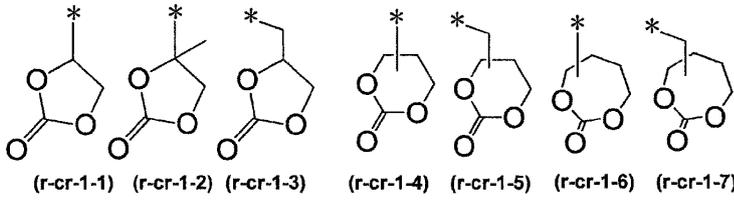
[0407] [식 중, Ra^{x31} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COORⁿ, -OC(=O)Rⁿ, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이다. Rⁿ 는, 수소 원자, 알킬기, 락톤 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기, 또는 -SO₂- 함유 고리형기이다. Aⁿ 는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다. p' 는 0 ~ 3 의 정수이고, q' 는 0 또는 1 이다.]

[0408] 상기 일반식 (ax3-r-2) ~ (ax3-r-3) 중, Aⁿ 는, 상기 일반식 (a2-r-2), (a2-r-3), (a2-r-5) 중의 Aⁿ 와 동일하다.

[0409] Ra³¹ 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, -COORⁿ, -OC(=O)Rⁿ, 하이드록시알킬기로는, 각각 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중의 Ra²¹ 에 대한 설명에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0410] 하기에 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 으로 각각 나타내는 기의 구체예를 예시한다.

[0411] [화학식 40]

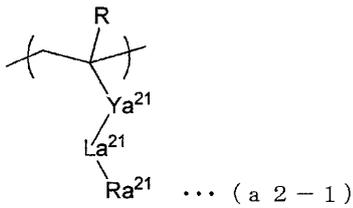


[0412]

[0413] 구성 단위 (a2) 로는, 그 중에서도, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0414] 이러한 구성 단위 (a2) 의 바람직한 구체예로는, 하기 일반식 (a2-1) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0415] [화학식 41]



[0416]

[0417] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이다. Y^{a21} 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다. La^{a21} 은 -O-, -COO-, -CON(R')-, -OCO-, -CONHCO- 또는 -CONHCS- 이고, R' 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 단, La^{a21} 이 -O- 인 경우, Y^{a21} 은 -CO- 는 되지 않는다. Ra^{a21} 은, 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기이다.]

[0418] 상기 식 (a2-1) 중, R 은 상기와 동일하다.

[0419] R 로는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기가 바람직하고, 공업상 입수의 용이함에서, 수소 원자 또는 메틸기가 특히 바람직하다.

[0420] 상기 식 (a2-1) 중, Y^{a21} 의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0421] Y^{a21} 에 있어서의 2 개의 탄화수소기로는, 상기 서술한 식 (a1-1) 중의 Va¹ 에 있어서의 2 개의 탄화수소기에 대한 설명에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다. Y^{a21} 에 있어서의 2 개의 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0422] Y^{a21} 에 있어서의 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기의 바람직한 것으로는, 예를 들어, -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH-, -NH-C(=NH)- (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-, 일반식 -Y²¹-O-Y²²-, -Y²¹-O-, -Y²¹-C(=O)-O-, -C(=O)-O-Y²¹-, -[Y²¹-C(=O)-O]_m-Y²²-, -Y²¹-O-C(=O)-Y²²- 또는 -Y²¹-S(=O)₂-O-Y²²- 로 나타내는 기 [식 중, Y²¹ 및 Y²² 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, O 는 산소 원자이고, m" 는 0 ~ 3 의 정수이다.] 등을 들

수 있다.

- [0423] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 -C(=O)-NH-, -C(=O)-NH-C(=O)-, -NH-, -NH-C(=NH)- 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0424] 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 그 2 개의 탄화수소기로는, 상기 2 개의 연결기로서의 설명에서 예시한 (치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기) 와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0425] Y^{21} 로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0426] Y^{22} 로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0427] 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에 있어서, m" 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다. 요컨대, 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_m-Y^{22}-$ 로 나타내는 기로는, 식 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식 $-(CH_2)_a-C(=O)-O-(CH_2)_b-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 그 식 중, a' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다. b' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.
- [0428] Ya^{21} 로는, 단결합, 에스테르 결합 [-C(=O)-O-], 에테르 결합 (-O-), 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다.
- [0429] 상기 식 (a2-1) 중, La^{21} 은, -O-, -COO-, -CON(R')-, -OCO-, -CONHCO- 또는 -CONHCS- 이다.
- [0430] R' 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0431] 단, La^{21} 이 -O- 인 경우, Ya^{21} 은 -CO- 는 되지 않는다.
- [0432] 상기 식 (a2-1) 중, Ra^{21} 은, 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기 또는 카보네이트 함유 고리형기이다.
- [0433] Ra^{21} 에 있어서의 락톤 함유 고리형기, -SO₂- 함유 고리형기, 카보네이트 함유 고리형기로는, 각각, 상기 서술한 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기, 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 기, 일반식 (ax3-r-1) ~ (ax3-r-3) 으로 각각 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.
- [0434] 그 중에서도, Ra^{21} 은, 락톤 함유 고리형기 또는 -SO₂- 함유 고리형기가 바람직하고, 상기 일반식 (a2-r-1), (a2-r-2), (a2-r-6) 또는 (a5-r-1) 로 각각 나타내는 기가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기 화학식 (r-1c-1-1) ~ (r-1c-1-7), (r-1c-2-1) ~ (r-1c-2-18), (r-1c-6-1), (r-s1-1-1), (r-s1-1-18) 로 각각 나타내는 어느 기가 보다 바람직하다.
- [0435] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a2) 는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0436] (A1) 성분이 구성 단위 (a2) 를 갖는 경우, 구성 단위 (a2) 의 비율은, 그 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 1 ~ 80 몰% 인 것이 바람직하고, 3 ~ 70 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 60 몰% 인 것이 더욱 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0437] 구성 단위 (a2) 의 비율이, 상기의 바람직한 범위의 하한값 이상이면, 구성 단위 (a2) 를 함유시키는 것에 의한

효과가 충분히 얻어지고, 한편, 상기의 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있어, 여러 가지 리소그래피 특성 및 패턴 형상이 양호해진다.

[0438] 구성 단위 (a3) 에 대해 :

[0439] (A1) 성분은, 구성 단위 (a0-1) 및 (a0-2) 에 더하여, 추가로 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위 (a3) 을 가져도 된다 (단, 상기 서술한 구성 단위 (a1), 구성 단위 (a2) 중 어느 것에 해당하는 것을 제외한다).

[0440] (A1) 성분이 구성 단위 (a3) 을 가짐으로써, (A) 성분의 친수성이 높아져, 해상성의 향상에 기여한다.

[0441] 극성기로는, 수산기, 시아노기, 카르복시기, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기 등을 들 수 있고, 특히 수산기가 바람직하다.

[0442] 지방족 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기 (바람직하게는 알킬렌기) 나, 고리형의 지방족 탄화수소기 (고리형기) 를 들 수 있다. 그 고리형기로는, 단고리형기이어도 되고 다고리형기이어도 되고, 예를 들어 ArF 엑시머 레이저용 레지스트 조성물용의 수지에 있어서 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 고리형기로는 다고리형기가 바람직하고, 탄소수는 7 ~ 30 인 것이 보다 바람직하다.

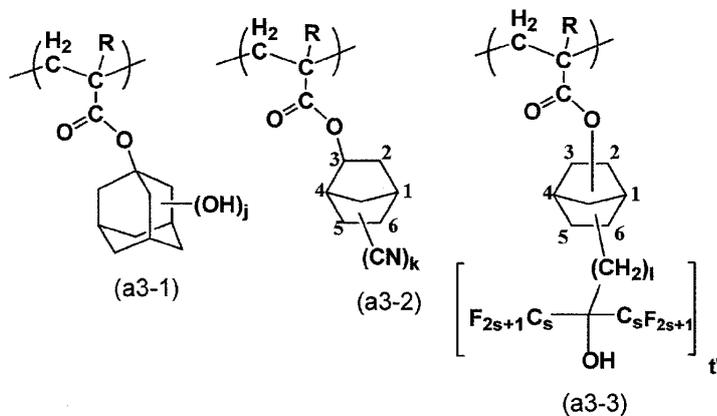
[0443] 그 중에서도, 수산기, 시아노기, 카르복시기, 또는 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기를 함유하는 지방족 다고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다. 그 다고리형기로는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등에서 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 이들 다고리형기 중에서도, 아다만탄으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 노르보르난으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 테트라시클로도데칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 공업상 바람직하다.

[0444] 구성 단위 (a3) 으로는, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있다.

[0445] 구성 단위 (a3) 으로는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 구성 단위가 바람직하다.

[0446] 구성 단위 (a3) 으로는, 극성기 함유 지방족 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기가 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기일 때에는, 아크릴산의 하이드록시에틸에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 그 탄화수소기가 다고리형기일 때에는, 하기 식 (a3-1) 로 나타내는 구성 단위, 식 (a3-2) 로 나타내는 구성 단위, 식 (a3-3) 으로 나타내는 구성 단위를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0447] [화학식 42]



[0448]

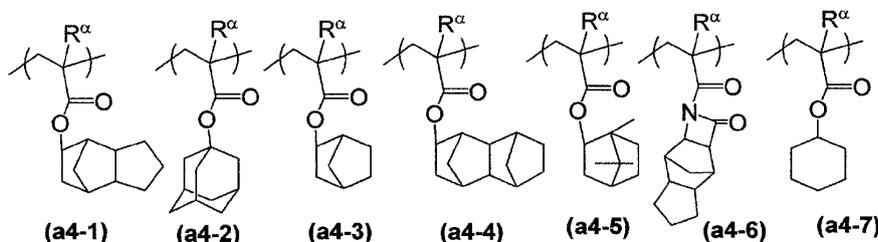
[0449] [식 중, R 은 상기와 동일하고, j 는 1 ~ 3 의 정수이고, k 는 1 ~ 3 의 정수이고, t' 는 1 ~ 3 의 정수이고, l 은 1 ~ 5 의 정수이고, s 는 1 ~ 3 의 정수이다]

[0450] 식 (a3-1) 중, j 는, 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다. j 가 2 인 경우, 수산기가 아다만틸기의 3 위치와 5 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. j 가 1 인 경우, 수산기가 아다만틸기의

3 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

- [0451] j 는 1 인 것이 바람직하고, 수산기가 아다만틸기의 3 위치에 결합하고 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0452] 식 (a3-2) 중, k 는 1 인 것이 바람직하다. 시아노기는, 노르보르닐기의 5 위치 또는 6 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0453] 식 (a3-3) 중, t' 는 1 인 것이 바람직하다. l 은 1 인 것이 바람직하다. s 는 1 인 것이 바람직하다. 이들은, 아크릴산의 카르복시기의 말단에, 2-노르보르닐기 또는 3-노르보르닐기가 결합하고 있는 것이 바람직하다. 불소화 알킬알코올은, 노르보르닐기의 5 또는 6 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0454] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a3) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0455] (A1) 성분이 구성 단위 (a3) 을 갖는 경우, 구성 단위 (a3) 의 비율은, 당해 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 1 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 3 ~ 40 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 인 것이 더욱 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 특히 바람직하다.
- [0456] 구성 단위 (a3) 의 비율을, 바람직한 하한값 이상으로 함으로써, 레지스트 패턴 형성에 있어서 해상성이 보다 높아진다. 한편, 바람직한 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 균형을 잡기 쉬워진다.
- [0457] 구성 단위 (a4) 에 대해 :
- [0458] (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 에 더하여, 추가로 산 비헤리성의 지방족 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a4) 를 가져도 된다.
- [0459] (A1) 성분이 구성 단위 (a4) 를 가짐으로써, 형성되는 레지스트 패턴의 드라이 에칭 내성이 향상된다. 또, (A1) 성분의 소수성이 높아진다. 소수성의 향상은, 특히 용제 현상 프로세스의 경우에, 해상성, 레지스트 패턴 형상 등의 향상에 기여한다.
- [0460] 구성 단위 (a4) 에 있어서의 「산 비헤리성 고리형기」 는, 노광에 의해 당해 레지스트 조성물 중에 산이 발생했을 때 (예를 들어, 노광에 의해 산을 발생하는 구성 단위 또는 (B) 성분으로부터 산이 발생했을 때), 그 산이 작용해도 해리되는 일 없이 그대로 당해 구성 단위 중에 남는 고리형기이다.
- [0461] 구성 단위 (a4) 로는, 예를 들어 산 비헤리성의 지방족 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 등이 바람직하다. 그 고리형기는, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트 조성물의 수지 성분에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하다.
- [0462] 그 고리형기는, 공업상 입수가 용이한 등의 점에서, 특히 트리시클로데실기, 아다만틸기, 테트라시클로도데실기, 이소보르닐기, 노르보르닐기에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다. 이들 다 고리형기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.
- [0463] 구성 단위 (a4) 로서, 구체적으로는, 하기 일반식 (a4-1) ~ (a4-7) 로 각각 나타내는 구성 단위를 예시할 수 있다.

[0464] [화학식 43]



- [0465] [식 중, R^α 는 상기와 동일하다]
- [0466] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a4) 는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0468] (A1) 성분이 구성 단위 (a4) 를 갖는 경우, 구성 단위 (a4) 의 비율은, 그 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 1 ~ 40 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 20 몰% 인 것이 보다 바람직하다.

- [0469] 구성 단위 (a4)의 비율을, 바람직한 하한값 이상으로 함으로써, 구성 단위 (a4)를 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지고, 한편, 바람직한 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 균형을 잡기 쉬워진다.
- [0470] 스티렌 또는 그 유도체로부터 유도되는 구성 단위 (구성 단위 (st))에 대해 :
- [0471] 「스티렌」이란, 스티렌 및 스티렌의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로겐화 알킬기 등의 치환기로 치환된 것도 포함하는 개념으로 한다. 여기서의 치환기로서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기를 들 수 있고, 그 치환기로서의 할로겐화 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5의 할로겐화 알킬기를 들 수 있다.
- [0472] 「스티렌 유도체」로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 스티렌의 벤젠 고리에 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다.
- [0473] 또한, α 위치 (α 위치의 탄소 원자)란, 특별히 언급하지 않는 한, 벤젠 고리가 결합하고 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0474] 「스티렌으로부터 유도되는 구성 단위」, 「스티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위」란, 스티렌 또는 스티렌 유도체의 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0475] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (st)는, 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다.
- [0476] (A1) 성분이 구성 단위 (st)를 갖는 경우, 구성 단위 (st)의 비율은, 그 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%)에 대하여, 1 ~ 30 몰%인 것이 바람직하고, 3 ~ 20 몰%인 것이 보다 바람직하다.
- [0477] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (A1) 성분인 수지 성분은, 구성 단위 (a0)과 구성 단위 (a1)을 갖는 중합체 (이하 이 중합체를 「(A1-1) 성분」이라고 한다)를 포함하는 것이고, 중합체의 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0478] (A1-1) 성분으로서 바람직하게는, 예를 들어, 구성 단위 (a0)과 구성 단위 (a1)과 구성 단위 (a10)과 필요에 따라 그 밖의 구성 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 것을 들 수 있다. 이러한 (A1-1) 성분으로는, 구성 단위 (a0)과 구성 단위 (a1)과 구성 단위 (a10)의 반복 구조로 이루어지는 공중합체, 구성 단위 (a0)과 구성 단위 (a1)과 구성 단위 (a10)과 구성 단위 (a3)의 반복 구조로 이루어지는 공중합체를 바람직하게 들 수 있다.
- [0479] <<(A2) 성분>>
- [0480] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, (A) 성분으로서, 상기 (A1) 성분에 해당하지 않는, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (이하 「(A2) 성분」이라고 한다)을 병용해도 된다.
- [0481] (A2) 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 기재 성분으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것으로부터 임의로 선택하여 사용하면 된다.
- [0482] (A2) 성분은, 고분자 화합물 또는 저분자 화합물의 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0483] (A) 성분 중의 (A1) 성분의 비율은, (A) 성분의 총질량에 대하여, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 75 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 이어도 된다.
- [0484] 그 (A1) 성분의 비율이, 상기의 바람직한 범위의 하한값 이상이면, 고감도화나, 해상성, 러프니스 저감 등의 여러 가지 리소그래피 특성이 우수한 레지스트 패턴이 형성되기 쉬워진다.
- [0485] 본 실시형태의 레지스트 조성물 중, (A) 성분의 함유량은, 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라 적절히 조정하면 된다.
- [0486] <그 밖의 성분>
- [0487] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 상기 서술한 (A) 성분에 더하여, 그 (A) 성분 이외의 그 밖의 성분을 추가로 함유해도 된다. 그 밖의 성분으로는, 예를 들어 이하에 나타내는 (B) 성분, (D) 성분, (E) 성분, (F) 성분, (S) 성분 등을 들 수 있다.
- [0488] <<산 발생제 성분 (B)>>
- [0489] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, (A) 성분에 더하여, 추가로 산 발생제 성분 (이하 「(B) 성분」이라고

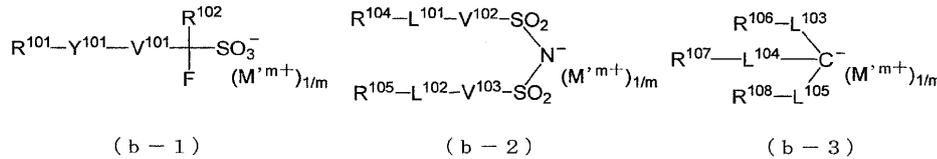
한다) 을 함유해도 된다.

[0490] (B) 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 산 발생제로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다.

[0491] 이와 같은 산 발생제로는, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염계 산 발생제, 옥심술포네이트계 산 발생제 ; 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산 발생제 ; 니트로벤질술포네이트계 산 발생제, 이미노술포네이트계 산 발생제, 디술포계 산 발생제 등 다종의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 오늄염계 산 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0492] 오늄염계 산 발생제로는, 예를 들어, 하기 일반식 (b-1) 로 나타내는 화합물 (이하 「(b-1) 성분」 이라고도 한다), 일반식 (b-2) 로 나타내는 화합물 (이하 「(b-2) 성분」 이라고도 한다) 또는 일반식 (b-3) 으로 나타내는 화합물 (이하 「(b-3) 성분」 이라고도 한다) 을 사용할 수 있다.

[0493] [화학식 44]



[0494] [식 중, R¹⁰¹, R¹⁰⁴ ~ R¹⁰⁸ 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다. R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 는, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0496] R¹⁰² 는 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기이다. Y¹⁰¹ 은 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기이다. V¹⁰¹ ~ V¹⁰³ 은 각각 독립적으로 단결합, 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기이다. L¹⁰¹ ~ L¹⁰² 는 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다. L¹⁰³ ~ L¹⁰⁵ 는 각각 독립적으로 단결합, -CO- 또는 -SO₂- 이다. m 은 1 이상의 정수이며, M^{m+} 는 m 가의 오늄 카티온이다.]

[0497] {아니온부}
 [0498] · (b-1) 성분의 아니온부

[0499] 식 (b-1) 중, R¹⁰¹ 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다.

[0500] 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기 :

[0501] 그 고리형기는, 고리형의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 그 고리형의 탄화수소기는, 방향족 탄화수소기이어도 되고, 지방족 탄화수소기이어도 된다. 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 또, 지방족 탄화수소기는, 포화이어도 되고, 불포화이어도 되고, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0502] R¹⁰¹ 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소수 5 ~ 30 이 보다 바람직하고, 탄소수 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 탄소수 6 ~ 10 이 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.

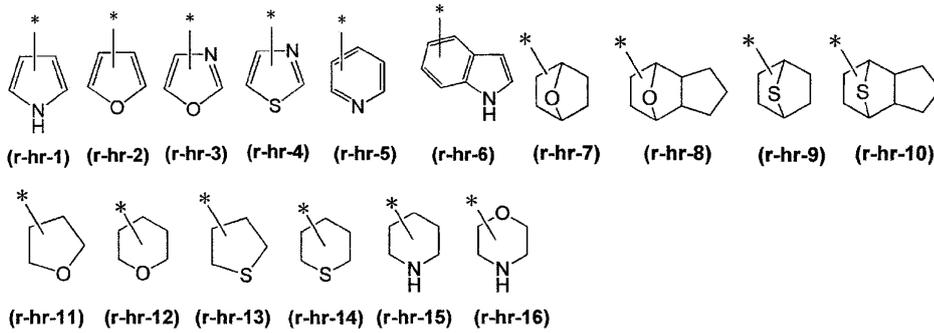
[0503] R¹⁰¹ 에 있어서의 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 비페닐, 또는 이들의 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0504] R¹⁰¹ 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 : 예를 들어 페닐기, 나프틸기 등), 상기 방향 고리의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들

어 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기(아릴알킬기 중의 알킬 사슬)의 탄소수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 가 보다 바람직하고, 탄소수 1 이 특히 바람직하다.

- [0505] R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기는, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0506] 이 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 지환식 탄화수소기(지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다.
- [0507] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0508] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형기이어도 되고, 단고리형기이어도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소수 7 ~ 30 의 것이 바람직하다. 그 중에서도, 그 폴리시클로알칸으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 가교 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸 ; 스테로이드 골격을 갖는 고리형기 등의 축합 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸이 보다 바람직하다.
- [0509] 그 중에서도, R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸 또는 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 이상 제거한 기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 노르보르닐기가 특히 바람직하고, 아다만틸기가 가장 바람직하다.
- [0510] 지환식 탄화수소기에 결합해도 되는 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 이 특히 바람직하다.
- [0511] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기 $[-CH_2-]$, 에틸렌기 $[-(CH_2)_2-]$, 트리메틸렌기 $[-(CH_2)_3-]$, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 펜타메틸렌기 $[-(CH_2)_5-]$ 등을 들 수 있다.
- [0512] 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)_2-$ 등의 알킬메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$, $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 등의 알킬에틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 등의 알킬트리메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.
- [0513] 또, R^{101} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 복소 고리 등과 같이 헤테로 원자를 포함해도 된다. 구체적으로는, 상기 일반식 $(a2-r-1) \sim (a2-r-7)$ 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 상기 일반식 $(a5-r-1) \sim (a5-r-4)$ 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기, 그 밖에 하기 화학식 $(r-hr-1) \sim (r-hr-16)$ 으로 각각 나타내는 복소 고리형기를 들 수 있다.

[0514] [화학식 45]



[0515]

[0516] R^{101} 의 고리형기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0517] 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기가 가장 바람직하다.

[0518] 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 5의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.

[0519] 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0520] 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0521] 치환기로서의 카르보닐기는, 고리형의 탄화수소기를 구성하는 메틸렌기 (-CH₂-)를 치환하는 기이다.

[0522] 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기 :

[0523] R^{101} 의 사슬형의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형 중 어느 것이어도 된다.

[0524] 직사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 20인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 15인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데카닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다.

[0525] 분기 사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 3 ~ 20인 것이 바람직하고, 탄소수 3 ~ 15인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 3 ~ 10이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.

[0526] 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기 :

[0527] R^{101} 의 사슬형의 알케닐기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형 중 어느 것이어도 되고, 탄소수가 2 ~ 10인 것이 바람직하고, 탄소수 2 ~ 5가 보다 바람직하고, 탄소수 2 ~ 4가 더욱 바람직하고, 탄소수 3이 특히 바람직하다. 직사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기 사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 1-메틸비닐기, 2-메틸비닐기, 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0528] 사슬형의 알케닐기로는, 상기 중에서도, 직사슬형의 알케닐기가 바람직하고, 비닐기, 프로페닐기가 보다 바람직하고, 비닐기가 특히 바람직하다.

[0529] R^{101} 의 사슬형의 알킬기 또는 알케닐기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 아미노기, 상기 R^{101} 에 있어서의 고리형기 등을 들 수 있다.

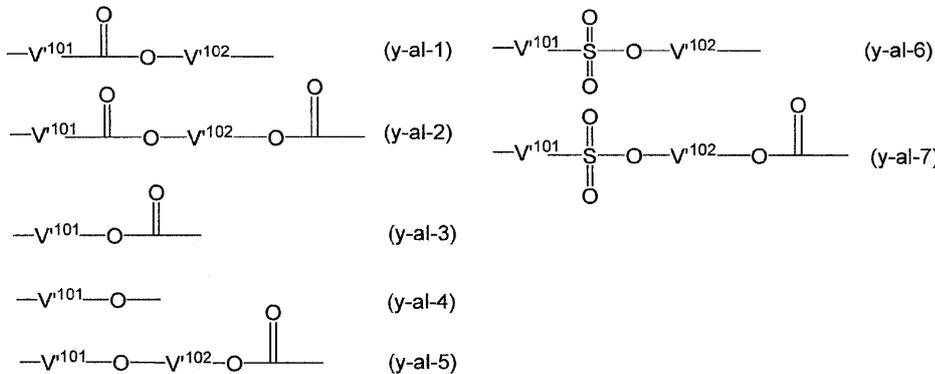
[0530] 그 중에서도, R¹⁰¹ 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기가 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기 ; 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 -SO₂- 함유 고리형기 등이 바람직하다.

[0531] 식 (b-1) 중, Y¹⁰¹ 은, 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기이다.

[0532] Y¹⁰¹ 이 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 그 Y¹⁰¹ 은, 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0533] 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 예를 들어, 산소 원자 (에테르 결합 : -O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 아마이드 결합 (-C(=O)-NH-), 카르보닐기 (-C(=O)-), 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-) 등의 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기 ; 그 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기와 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있다. 이 조합에, 추가로 술폰닐기 (-SO₂-) 가 연결되어 있어도 된다. 이러한 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 예를 들어 하기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 로 각각 나타내는 연결기를 들 수 있다.

[0534] [화학식 46]



[0535]

[0536] [식 중, V¹⁰¹ 은 단결합 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기이고, V¹⁰² 는 탄소수 1 ~ 30 의 2 개의 포화 탄화수소기이다]

[0537] V¹⁰² 에 있어서의 2 개의 포화 탄화수소기는, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기인 것이 더욱 바람직하다.

[0538] V¹⁰¹ 및 V¹⁰² 에 있어서의 알킬렌기로는, 직사슬형의 알킬렌기이어도 되고 분기 사슬형의 알킬렌기이어도 되고, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하다.

[0539] V¹⁰¹ 및 V¹⁰² 에 있어서의 알킬렌기로서 구체적으로는, 메틸렌기 [-CH₂-] ; -CH(CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂- 등의 알킬메틸렌기 ; 에틸렌기 [-CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂- 등의 알킬에틸렌기 ; 트리메틸렌기 (n-프로필렌기) [-CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬트리메틸렌기 ; 테트라메틸렌기 [-CH₂CH₂CH₂CH₂-] ; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 등의 알킬테트라메틸렌기 ; 펜타메틸렌기 [-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-] 등을 들 수 있다.

[0540] 또, V¹⁰¹ 또는 V¹⁰² 에 있어서의 상기 알킬렌기에 있어서의 일부의 메틸렌기가, 탄소수 5 ~ 10 의 2 개의 지방족 고리형기로 치환되어 있어도 된다. 당해 지방족 고리형기는, 상기 식 (b-1) 중의 R¹⁰¹ 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기 (단고리형의 지환식 탄화수소기, 다고리형의 지환식 탄화수소기) 로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 2 개의 기가 바람직하고, 시클로헥실렌기, 1,5-아다만틸렌기 또는 2,6-아다만틸렌기가 보다

바람직하다.

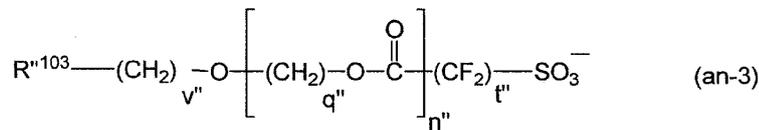
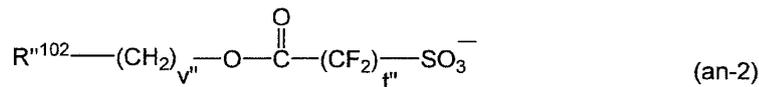
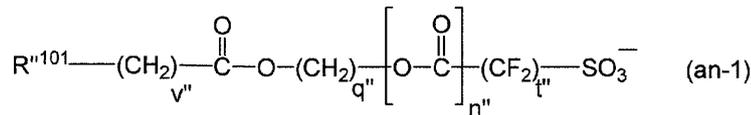
[0541] Y^{101} 로는, 에스테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기, 또는 에테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 상기 식 (y-al-1) ~ (y-al-5) 로 각각 나타내는 연결기가 보다 바람직하다.

[0542] 식 (b-1) 중, V^{101} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기이다. V^{101} 에 있어서의 알킬렌기, 불소화 알킬렌기는, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 바람직하다. V^{101} 에 있어서의 불소화 알킬렌기로는, V^{101} 에 있어서의 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 중에서도, V^{101} 은, 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 불소화 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0543] 식 (b-1) 중, R^{102} 는, 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기이다. R^{102} 는, 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0544] (b-1) 성분의 아ни온부의 구체예로는, 예를 들어, Y^{101} 이 단결합이 되는 경우, 트리플루오로메탄술포네이트 아ни온이나 퍼플루오로부탄술포네이트 아ни온 등의 불소화 알킬술포네이트 아ни온을 들 수 있고 ; Y^{101} 이 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 하기 식 (an-1) ~ (an-3) 중 어느 것으로 나타내는 아ни온을 들 수 있다.

[0545] [화학식 47]



[0546]

[0547] [식 중, R^{101} 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 상기 식 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 으로 각각 나타내는 기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기이고 ; R^{102} 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 또는 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이고 ; R^{103} 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고 ; v'' 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, q'' 는 각각 독립적으로 1 ~ 20 의 정수이고, t'' 는 1 ~ 3 의 정수이고, n'' 는 0 또는 1 이다.]

[0548] R^{101} , R^{102} 및 R^{103} 의 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기는, 상기 R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는, R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0549] R^{103} 에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리형기는, 상기 R^{101} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는, R^{101} 에 있어서의 그 방향족 탄화수소기를 치환해도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0550] R^{101} 에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기는, 상기 R^{101} 에 있어서의 사슬형의 알킬기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. R^{103} 에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기는, 상기 R^{101} 에 있어서의 사슬형의 알케닐기로서 예시한 기인 것이 바람직하다.

[0551] · (b-2) 성분의 아니온부

[0552] 식 (b-2) 중, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각, 식 (b-1) 중의 R¹⁰¹ 과 동일한 것을 들 수 있다. 단, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 는, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0553] R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기, 또는 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 불소화 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0554] 그 사슬형의 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 7, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이다. R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 의 사슬형의 알킬기의 탄소수는, 상기 탄소수의 범위 내에 있어서, 레지스트용 용제에 대한 용해성도 양호하다는 등의 이유에 의해, 작을수록 바람직하다. 또, R¹⁰⁴, R¹⁰⁵ 의 사슬형의 알킬기에 있어서는, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록, 산의 강도가 강해지고, 또, 200 nm 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0555] 상기 사슬형의 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은, 바람직하게는 70 ~ 100 %, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 % 이고, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기이다.

[0556] 식 (b-2) 중, V¹⁰², V¹⁰³ 은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 또는 불소화 알킬렌기이고, 각각, 식 (b-1) 중의 V¹⁰¹ 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0557] 식 (b-2) 중, L¹⁰¹, L¹⁰² 는, 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다.

[0558] · (b-3) 성분의 아니온부

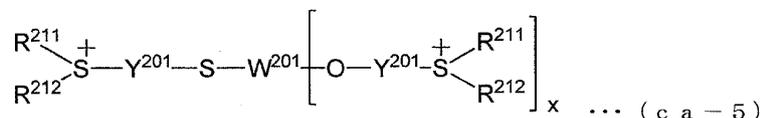
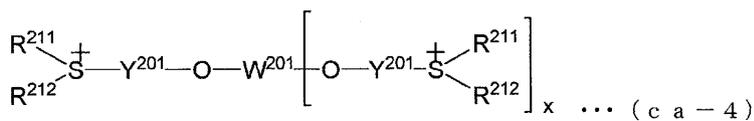
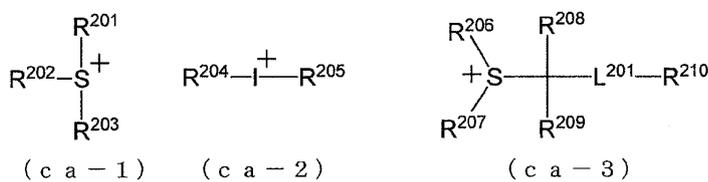
[0559] 식 (b-3) 중, R¹⁰⁶ ~ R¹⁰⁸ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각, 식 (b-1) 중의 R¹⁰¹ 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0560] L¹⁰³ ~ L¹⁰⁵ 는, 각각 독립적으로, 단결합, -CO- 또는 -SO₂- 이다.

[0561] {카티온부}

[0562] 식 (b-1), (b-2) 및 (b-3) 중, m 은 1 이상의 정수이며, M^{m+} 는 m 개의 오늄 카티온이고, 술포늄 카티온, 요오드늄 카티온을 바람직하게 들 수 있고, 하기 일반식 (ca-1) ~ (ca-5) 로 각각 나타내는 유기 카티온이 특히 바람직하다.

[0563] [화학식 48]



[0564]

[0565] [식 중, $R^{201} \sim R^{207}$, 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 아틸기, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, $R^{201} \sim R^{203}$, $R^{206} \sim R^{207}$, $R^{211} \sim R^{212}$ 는, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다. $R^{208} \sim R^{209}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R^{210} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 아틸기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이고, L^{201} 은 $-C(=O)-$ 또는 $-C(=O)-O-$ 를 나타내고, Y^{201} 은, 각각 독립적으로, 아틸렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타내고, x 는 1 또는 2 이고, W^{201} 은 $(x + 1)$ 개의 연결기를 나타낸다]

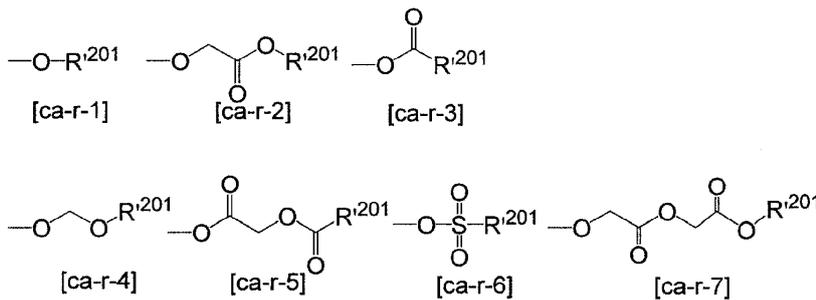
[0566] $R^{201} \sim R^{207}$, 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에 있어서의 아틸기로는, 탄소수 6 ~ 20 의 무치환의 아틸기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0567] $R^{201} \sim R^{207}$, 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.

[0568] $R^{201} \sim R^{207}$, 및 $R^{211} \sim R^{212}$ 에 있어서의 알케닐기로는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.

[0569] $R^{201} \sim R^{207}$, 및 $R^{210} \sim R^{212}$ 가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 카르보닐기, 시아노기, 아미노기, 아틸기, 하기 식 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0570] [화학식 49]



[0571] [식 중, R^{201} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다]

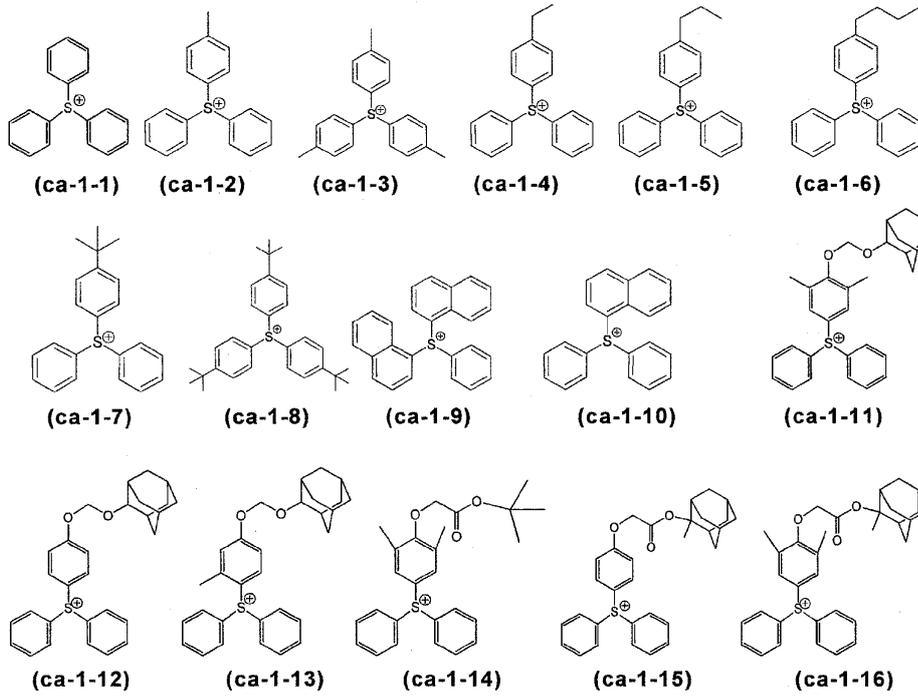
[0573] R^{201} 의 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기는, 전술한 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있는 것 외에, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기로서, 상기 서술한 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기와 동일한 것도 들 수 있다.

[0574] $R^{201} \sim R^{203}$, $R^{206} \sim R^{207}$, $R^{211} \sim R^{212}$ 는, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 황 원자, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자나, 카르보닐기, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, $-COO-$, $-CONH-$ 또는 $-N(R_N)-$ (그 R_N 은 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다) 등의 관능기를 개재하여 결합해도 된다. 형성되는 고리로는, 식 중의 황 원자를 그 고리 골격에 포함하는 1 개의 고리가, 황 원자를 포함하여, 3 ~ 10 원 고리인 것이 바람직하고, 5 ~ 7 원 고리인 것이 특히 바람직하다. 형성되는 고리의 구체예로는, 예를 들어 티오펜 고리, 티아졸 고리, 벤조티오펜 고리, 티안트렌 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 9H-티오프산텐 고리, 티오프산톤 고리, 페녹사티인 고리, 테트라하이드로티오펜 고리, 테트라하이드로티오펜피라늄 고리 등을 들 수 있다.

[0575] $R^{208} \sim R^{209}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 알킬기가 되는 경우, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

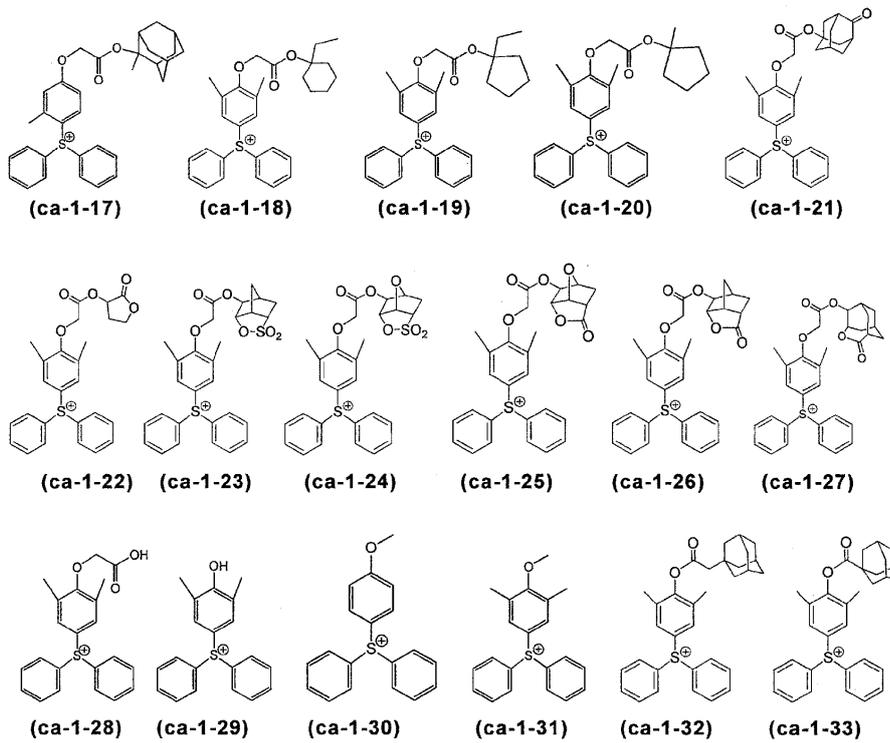
- [0576] R^{210} 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 아틸기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다.
- [0577] R^{210} 에 있어서의 아틸기로는, 탄소수 6 ~ 20 의 무치환의 아틸기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.
- [0578] R^{210} 에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.
- [0579] R^{210} 에 있어서의 알케닐기로는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.
- [0580] R^{210} 에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기로는, 상기 일반식 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기와 동일한 것을 들 수 있고, 이 중에서도 「 $-SO_2-$ 함유 다고리형기」 가 바람직하고, 일반식 (a5-r-1) 로 나타내는 기가 보다 바람직하다.
- [0581] 상기 식 (ca-4), 식 (ca-5) 중, Y^{201} 은, 각각 독립적으로, 아틸렌기, 알킬렌기 또는 알케닐렌기를 나타낸다.
- [0582] Y^{201} 에 있어서의 아틸렌기는, 전술한 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 아틸기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.
- [0583] Y^{201} 에 있어서의 알킬렌기, 알케닐렌기는, 전술한 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 사슬형의 알킬기, 사슬형의 알케닐기로서 예시한 기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기를 들 수 있다.
- [0584] 상기 식 (ca-4), 식 (ca-5) 중, x 는 1 또는 2 이다.
- [0585] W^{201} 은, (x + 1) 가, 즉 2 가 또는 3 가의 연결기이다.
- [0586] W^{201} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기가 바람직하고, 상기 서술한 일반식 (a2-1) 중의 Ya^{21} 과 동일한, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기를 예시할 수 있다. W^{201} 에 있어서의 2 가의 연결기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 고리형인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 아틸렌기의 양단에 2 개의 카르보닐기가 조합된 기가 바람직하다. 아틸렌기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있고, 페닐렌기가 특히 바람직하다.
- [0587] W^{201} 에 있어서의 3 가의 연결기로는, 상기 W^{201} 에 있어서의 2 가의 연결기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, 상기 2 가의 연결기에 추가로 상기 2 가의 연결기가 결합된 기 등을 들 수 있다. W^{201} 에 있어서의 3 가의 연결기로는, 아틸렌기에 2 개의 카르보닐기가 결합된 기가 바람직하다.
- [0588] 상기 식 (ca-1) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-72) 로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

[0589] [화학식 50]



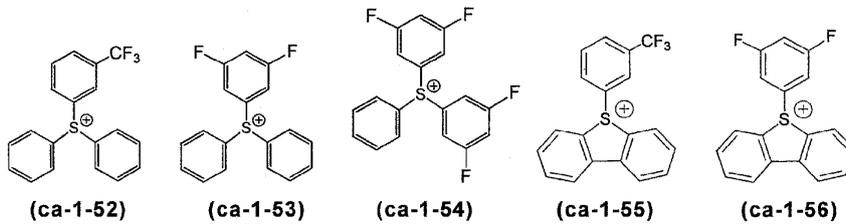
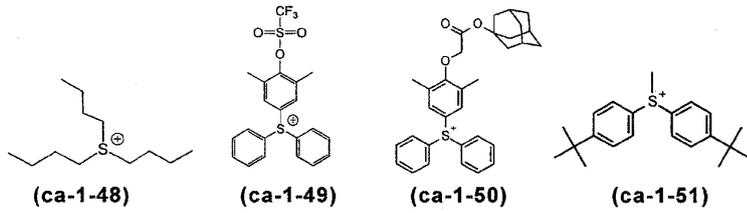
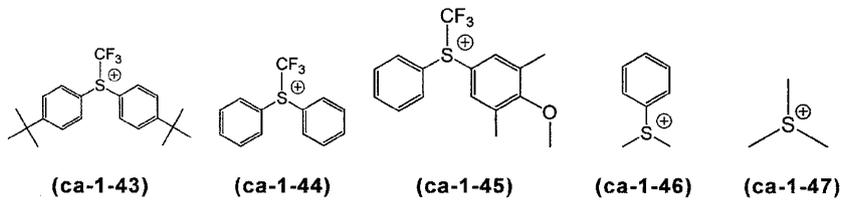
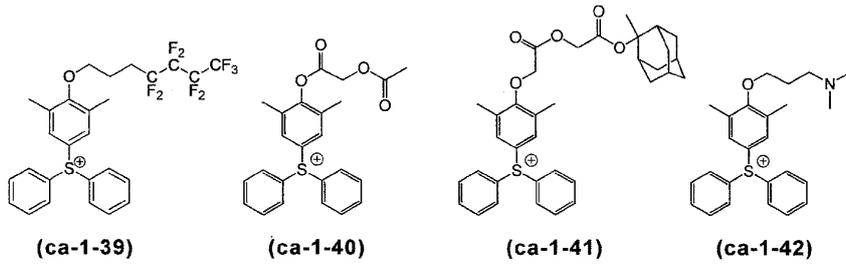
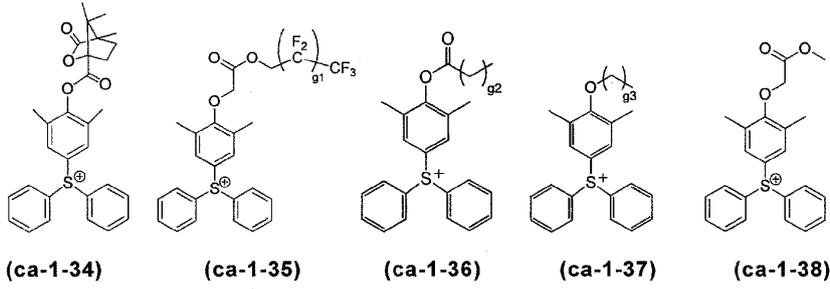
[0590]

[0591] [화학식 51]



[0592]

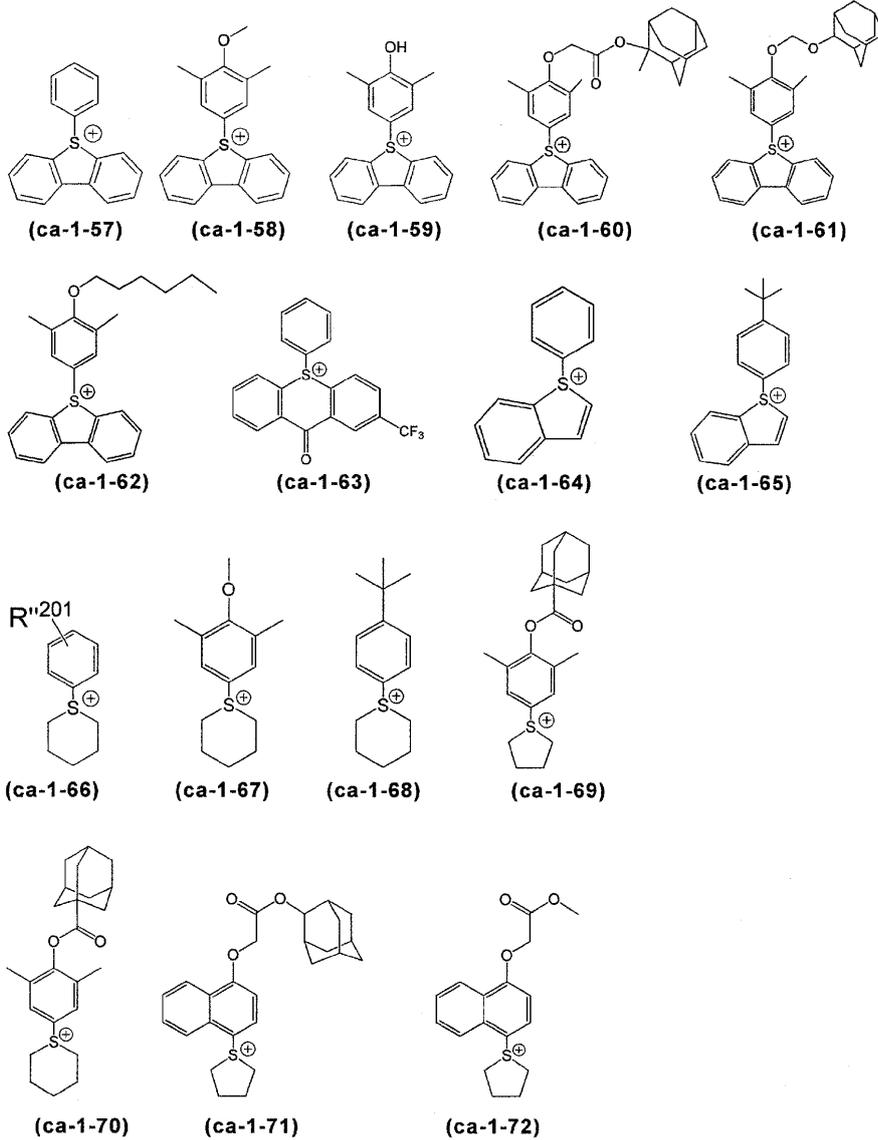
[0593] [화학식 52]



[0594]

[0595] [식 중, g1, g2, g3 은 반복수를 나타내고, g1 은 1 ~ 5 의 정수이고, g2 는 0 ~ 20 의 정수이고, g3 은 0 ~ 20 의 정수이다]

[0596] [화학식 53]



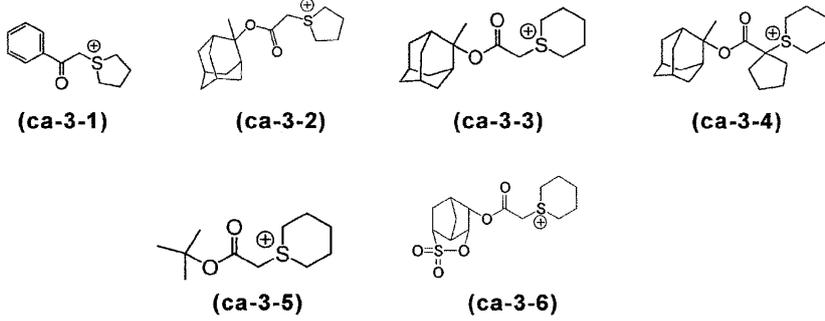
[0597]

[0598] [식 중, Rⁿ²⁰¹ 은 수소 원자 또는 치환기이며, 그 치환기로는 상기 R²⁰¹ ~ R²⁰⁷, 및 R²¹⁰ ~ R²¹² 가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일하다]

[0599] 상기 식 (ca-2) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 디페닐요오드늄 카티온, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 카티온 등을 들 수 있다.

[0600] 상기 식 (ca-3) 으로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 으로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

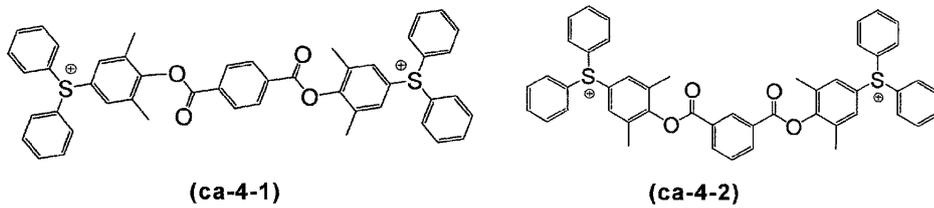
[0601] [화학식 54]



[0602]

[0603] 상기 식 (ca-4) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-4-1) ~ (ca-4-2) 로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

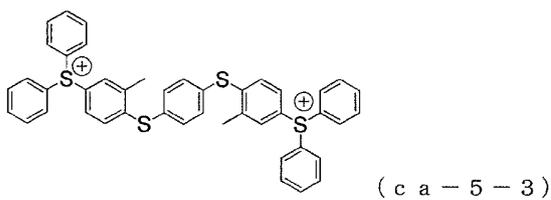
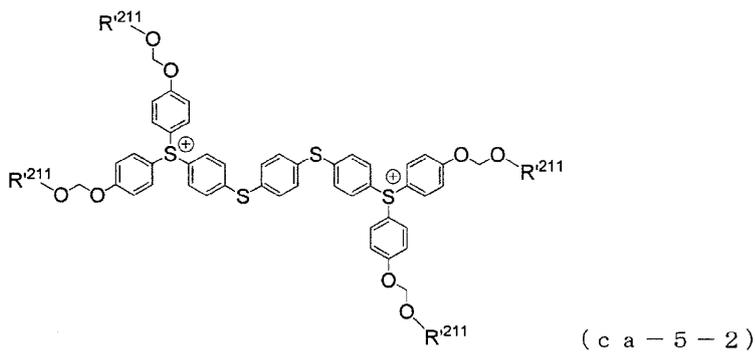
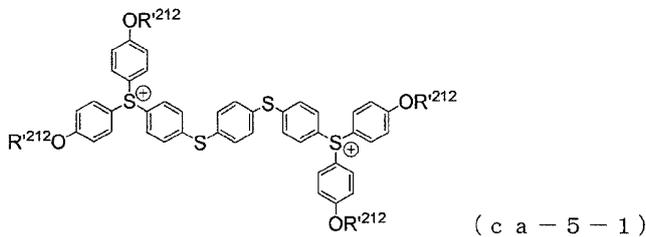
[0604] [화학식 55]



[0605]

[0606] 또, 상기 식 (ca-5) 로 나타내는 카티온으로는, 하기 일반식 (ca-5-1) ~ (ca-5-3) 으로 각각 나타내는 카티온도 바람직하다.

[0607] [화학식 56]

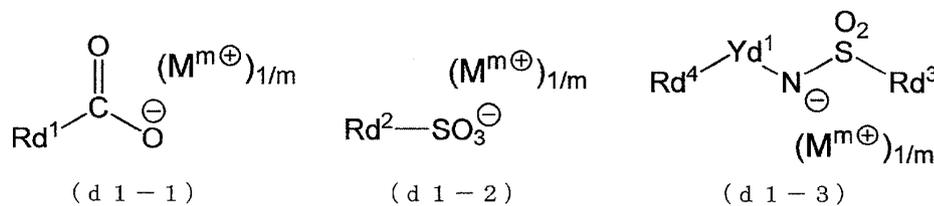


[0608]

[0609] 상기 중에서도, 카티온부 $[(M^{m+})_{1/m}]$ 는, 일반식 (ca-1) 로 나타내는 카티온이 바람직하고, 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-72) 로 각각 나타내는 카티온이 보다 바람직하다.

- [0610] (B) 성분은, 상기 서술한 산 발생제를 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0611] 레지스트 조성물이 (B) 성분을 함유하는 경우, (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 10 ~ 40 질량부가 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량부가 더욱 바람직하다.
- [0612] (B) 성분의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 패턴 형성이 충분히 실시된다. 또, 레지스트 조성물의 각 성분을 유기 용제에 용해시켰을 때, 균일한 용액이 얻어지기 쉽고, 레지스트 조성물로서의 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.
- [0613] 《산화산 제어제 성분 (D)》
- [0614] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, (A) 성분에 더하여, 또는 (A) 성분 및 (B) 성분에 더하여, 추가로 산화산 제어제 성분 (이하 「(D) 성분」 이라고 한다) 을 함유해도 된다. (D) 성분은, 레지스트 조성물에 있어서 노광에 의해 발생하는 산을 트랩하는 퀴처 (산화산 제어제) 로서 작용하는 것이다.
- [0615] (D) 성분은, 노광에 의해 분해되어 산화산 제어성을 상실하는 광 붕괴성 염기 (D1) (이하 「(D1) 성분」 이라고 한다) 이어도 되고, 그 (D1) 성분에 해당하지 않는 합질소 유기 화합물 (D2) (이하 「(D2) 성분」 이라고 한다) 이어도 된다.
- [0616] · (D1) 성분에 대해
- [0617] (D1) 성분을 함유하는 레지스트 조성물로 함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 때, 레지스트막의 노광부와 미노광부의 콘트라스트를 향상시킬 수 있다.
- [0618] (D1) 성분으로는, 노광에 의해 분해되어 산화산 제어성을 상실하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 하기 일반식 (d1-1) 로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-1) 성분」 이라고 한다), 하기 일반식 (d1-2) 로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-2) 성분」 이라고 한다) 및 하기 일반식 (d1-3) 으로 나타내는 화합물 (이하 「(d1-3) 성분」 이라고 한다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하다.
- [0619] (d1-1) ~ (d1-3) 성분은, 레지스트막의 노광부에 있어서는 분해되어 산화산 제어성 (염기성) 을 상실하기 때문에 퀴처로서 작용하지 않고, 미노광부에 있어서 퀴처로서 작용한다.

[0620] [화학식 57]



- [0621] [식 중, Rd¹ ~ Rd⁴ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다. 단, 식 (d1-2) 중의 Rd² 에 있어서의 S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않은 것으로 한다. Yd¹ 은 단결합 또는 2 개의 연결기이다. m 은 1 이상의 정수이며, M^{m+} 는 각각 독립적으로 m 개의 유기 카티온이다.]
- [0623] {(d1-1) 성분}
- [0624] · · 아니온부
- [0625] 식 (d1-1) 중, Rd¹ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각 상기 식 (b-1) 중의 R¹⁰¹ 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0626] 이들 중에서도, Rd¹ 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기가 바람직하다. 이들 기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 옥소기, 알킬기, 아릴기, 불소 원자, 불소화 알킬기, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-

r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 에테르 결합이나 에스테르 결합을 치환기로서 포함하는 경우, 알킬렌기를 개재하고 있어도 되고, 이 경우의 치환기로는, 상기 식 (y-a1-1) ~ (y-a1-5) 로 각각 나타내는 연결기가 바람직하다.

[0627] 상기 방향족 탄화수소기로는, 페닐기 혹은 나프틸기가 보다 바람직하다.

[0628] 상기 지방족 고리형기로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.

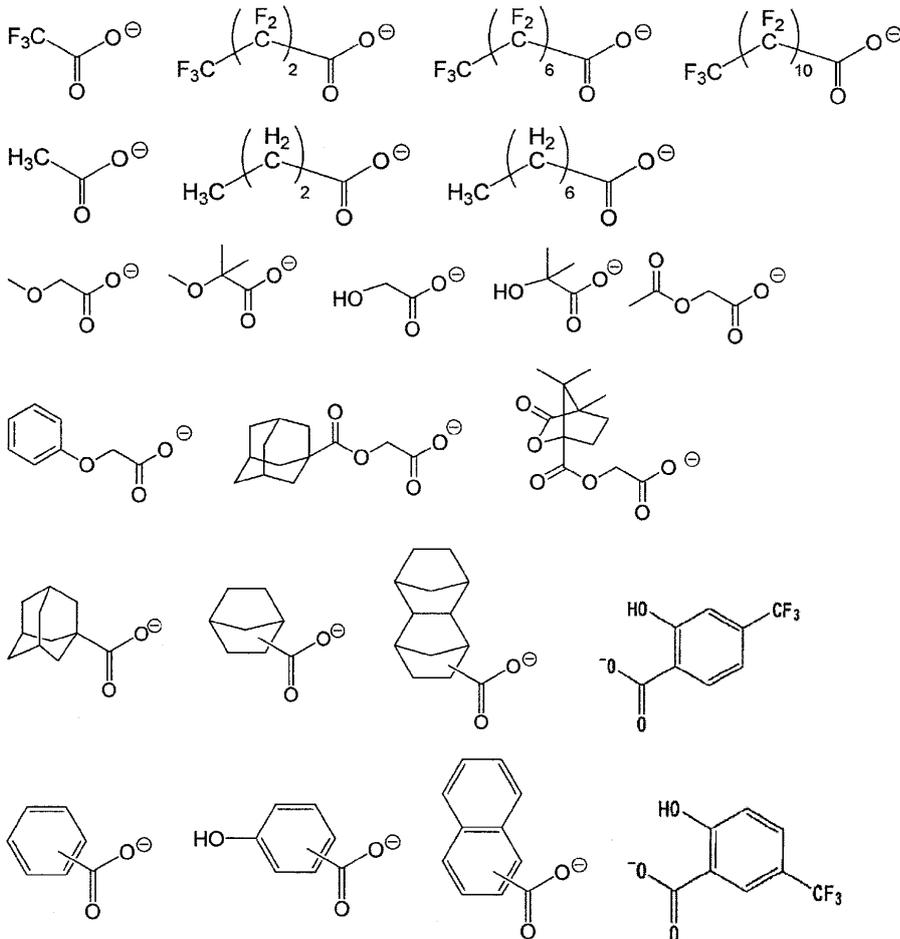
[0629] 상기 사슬형의 알킬기로는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 직사슬형의 알킬기 ; 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등의 분기 사슬형의 알킬기를 들 수 있다.

[0630] 상기 사슬형의 알킬기가 치환기로서 불소 원자 또는 불소화 알킬기를 갖는 불소화 알킬기인 경우, 불소화 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 11 이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 그 불소화 알킬기는, 불소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 불소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0631] Rd^1 로는, 직사슬형의 알킬기를 구성하는 일부 또는 전부의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 불소화 알킬기인 것이 바람직하고, 직사슬형의 알킬기를 구성하는 수소 원자 모두가 불소 원자로 치환된 불소화 알킬기 (직사슬형의 퍼플루오로알킬기) 인 것이 특히 바람직하다.

[0632] 이하에 (d1-1) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0633] [화학식 58]



[0634]

[0635] · · 카티온부

- [0636] 식 (d1-1) 중, M^{m+} 는, m 개의 유기 카티온이다.
- [0637] M^{m+} 의 유기 카티온으로는, 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-5) 로 각각 나타내는 카티온과 동일한 것을 바람직하게 들 수 있고, 상기 일반식 (ca-1) 로 나타내는 카티온이 보다 바람직하고, 상기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-72) 로 각각 나타내는 카티온이 더욱 바람직하다.
- [0638] (d1-1) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0639] {(d1-2) 성분}
- [0640] · · · 아니온부
- [0641] 식 (d1-2) 중, Rd^2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0642] 단, Rd^2 에 있어서의 S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않은 (불소 치환되어 있지 않은) 것으로 한다. 이로써, (d1-2) 성분의 아니온이 적당한 약산 아니온이 되어, (D) 성분으로서의 퀴칭능이 향상된다.
- [0643] Rd^2 로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기인 것이 바람직하다. 사슬형의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다. 지방족 고리형기로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 (치환기를 가지고 있어도 된다) ; 캠퍼 등으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0644] Rd^2 의 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 그 치환기로는, 상기 식 (d1-1) 의 Rd^1 에 있어서의 탄화수소기 (방향족 탄화수소기, 지방족 고리형기, 사슬형의 알킬기) 가 가지고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0645] 이하에 (d1-2) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0658] Rd^4 에 있어서의 알케닐기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있고, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기가 바람직하다. 이들 기는 추가로 치환기로서, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기를 가지고 있어도 된다.

[0659] Rd^4 에 있어서의 고리형기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있고, 시클로펜탄, 시클로헥산, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 지환식기, 또는 페닐기, 나프틸기 등의 방향족기가 바람직하다. Rd^4 가 지환식기인 경우, 레지스트 조성물이 유기 용제에 양호하게 용해됨으로써, 리소그래피 특성이 양호해진다. 또, Rd^4 가 방향족기인 경우, EUV 등을 노광 광원으로 하는 리소그래피에 있어서, 그 레지스트 조성물이 광 흡수 효율이 우수하여, 감도나 리소그래피 특성이 양호해진다.

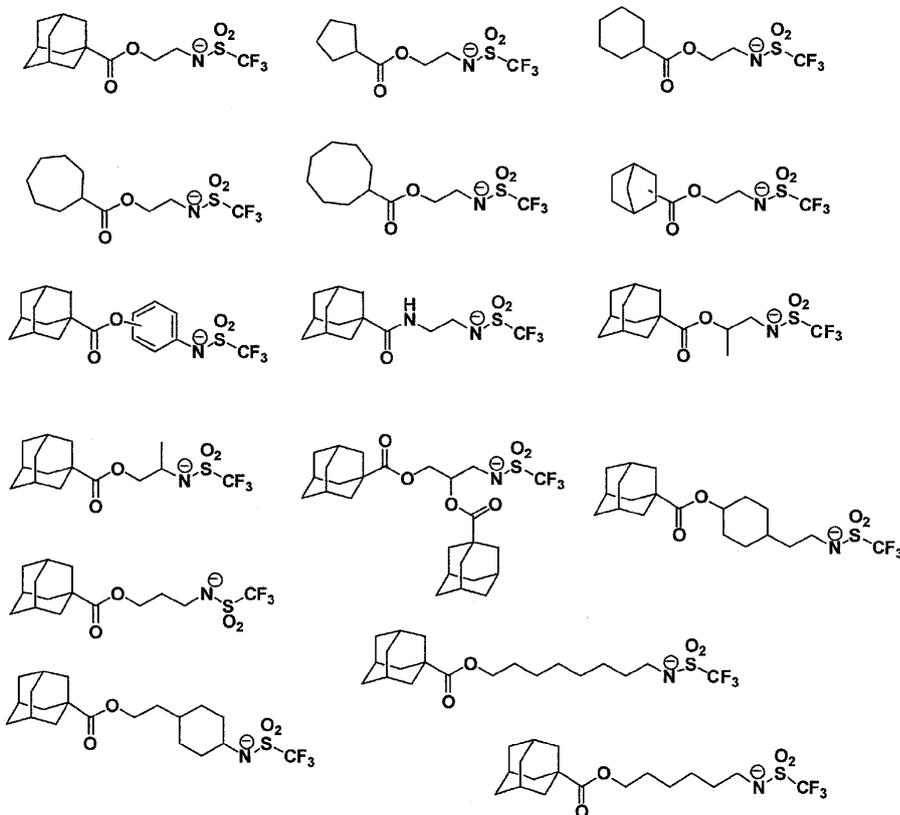
[0660] 식 (d1-3) 중, Yd^1 은, 단결합 또는 2 개의 연결기이다.

[0661] Yd^1 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기 (지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기), 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 들 수 있다. 이들은 각각, 상기 식 (a2-1) 중의 Ya^{21} 에 있어서의 2 개의 연결기에 대한 설명 중에서 예시한, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0662] Yd^1 로는, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 알킬렌기 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 더욱 바람직하다.

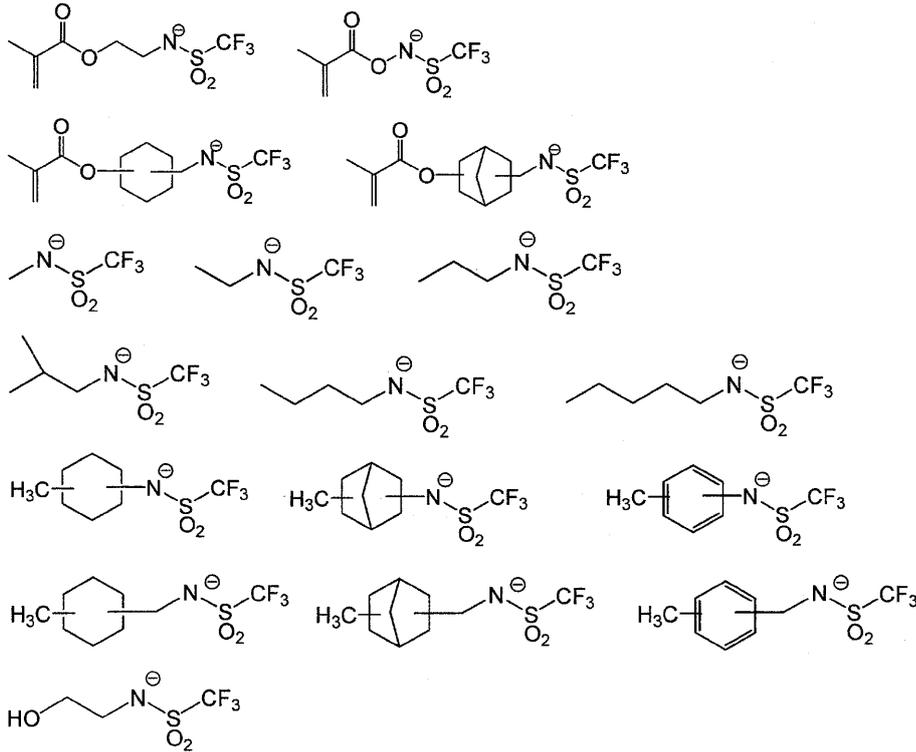
[0663] 이하에 (d1-3) 성분 of the anion part 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0664] [화학식 60]



[0665]

[0666] [화학식 61]



[0667]

[0668] · · 카티온부

[0669] 식 (d1-3) 중, M^{m+} 는, m 개의 유기 카티온이고, 상기 식 (d1-1) 중의 M^{m+} 와 동일하다.

[0670] (d1-3) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0671] (D1) 성분은, 상기 (d1-1) ~ (d1-3) 성분 중 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0672] 레지스트 조성물이 (D1) 성분을 함유하는 경우, (D1) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 8 질량부인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 8 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0673] (D1) 성분의 함유량이 바람직한 하한값 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상을 얻기 쉽다. 한편, 상한값 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.

[0674] (D1) 성분의 제조 방법 :

[0675] 상기의 (d1-1) 성분, (d1-2) 성분의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0676] 또, (d1-3) 성분의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, US2012-0149916호에 기재된 방법과 동일하게 하여 제조된다.

[0677] · (D2) 성분에 대해

[0678] 산화산 제어제 성분으로는, 상기의 (D1) 성분에 해당하지 않는 합질소 유기 화합물 성분 (이하 「(D2) 성분」이라고 한다) 을 함유해도 된다.

[0679] (D2) 성분으로는, 산화산 제어제로서 작용하는 것이고, 또한 (D1) 성분에 해당하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것으로부터 임의로 사용하면 된다. 그 중에서도, 지방족 아민이 바람직하고, 이 중에서도 특히 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 보다 바람직하다.

[0680] 지방족 아민이란, 1 개 이상의 지방족기를 갖는 아민이고, 그 지방족기는 탄소수가 1 ~ 12 인 것이 바람직하다.

- [0681] 지방족 아민으로는, 암모니아 NH₃ 의 수소 원자의 적어도 1 개를, 탄소수 12 이하의 알킬기 혹은 하이드록시알킬기로 치환한 아민 (알킬아민 혹은 알킬알코올아민) 또는 고리형 아민을 들 수 있다.
- [0682] 알킬아민 및 알킬알코올아민의 구체예로는, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민 ; 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디알킬아민 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민 ; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 5 ~ 10 의 트리알킬아민이 더욱 바람직하고, 트리-n-펜틸아민 또는 트리-n-옥틸아민이 특히 바람직하다.
- [0683] 고리형 아민으로는, 예를 들어, 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소 고리 화합물을 들 수 있다. 그 복소 고리 화합물로는, 단고리형의 것 (지방족 단고리형 아민) 이어도 되고 다고리형의 것 (지방족 다고리형 아민) 이어도 된다.
- [0684] 지방족 단고리형 아민으로서 구체적으로는, 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.
- [0685] 지방족 다고리형 아민으로는, 탄소수가 6 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0]-7-운데센, 헥사메틸렌테트라민, 1,4-디아자비시클로 [2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0686] 그 밖의 지방족 아민으로는, 트리스(2-메톡시메톡시에틸)아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1- 에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스{2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]에틸}아민, 트리에탄올아민 트리아세테이트 등을 들 수 있고, 트리에탄올아민트리아세테이트가 바람직하다.
- [0687] 또, (D2) 성분으로는, 방향족 아민을 사용해도 된다.
- [0688] 방향족 아민으로는, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이들의 유도체, 트리벤질아민, 2,6-디이소프로필아닐린, N-tert-부톡시카르보닐피롤리딘 등을 들 수 있다.
- [0689] (D2) 성분은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0690] 레지스트 조성물이 (D2) 성분을 함유하는 경우, (D2) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상, 0.01 ~ 5 질량부의 범위에서 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등이 향상된다.
- [0691] <<유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E)>>
- [0692] 본 실시형태의 레지스트 조성물에는, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등의 향상의 목적으로, 임의의 성분으로서, 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E) (이하 「(E) 성분」 이라고 한다) 를 함유시킬 수 있다.
- [0693] 유기 카르복실산으로는, 예를 들어, 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- [0694] 인의 옥소산으로는, 인산, 포스폰산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 포스폰산이 바람직하다.
- [0695] 인의 옥소산의 유도체로는, 예를 들어, 상기 옥소산의 수소 원자를 탄화수소기로 치환한 에스테르 등을 들 수 있고, 상기 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0696] 인산의 유도체로는, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0697] 포스폰산의 유도체로는, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0698] 포스핀산의 유도체로는, 포스핀산에스테르나 페닐포스핀산 등을 들 수 있다.
- [0699] (E) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0700] 레지스트 조성물이 (E) 성분을 함유하는 경우, (E) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상, 0.01 ~ 5 질량부의 범위에서 사용된다.

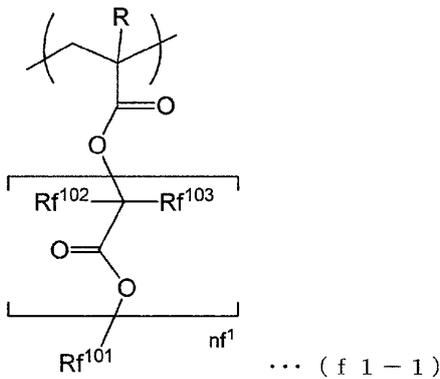
[0701] <<불소 첨가제 성분 (F)>>

[0702] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 레지스트막에 발수성을 부여하기 위해, 불소 첨가제 성분 (이하 「(F) 성분」이라고 한다) 을 함유해도 된다.

[0703] (F) 성분으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2010-002870호, 일본 공개특허공보 2010-032994호, 일본 공개특허공보 2010-277043호, 일본 공개특허공보 2011-13569호, 일본 공개특허공보 2011-128226호에 기재된 함불소 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0704] (F) 성분으로서 보다 구체적으로는, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 을 갖는 중합체를 들 수 있다. 상기 중합체로는, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 만으로 이루어지는 중합체 (호모폴리머) ; 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 과 그 구성 단위 (f1) 의 공중합체 ; 그 구성 단위 (f1) 과, 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도되는 구성 단위와, 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체가 바람직하다. 여기서, 그 구성 단위 (f1) 과 공중합되는 상기 구성 단위 (a1) 의 바람직한 것으로는, 예를 들어, 1-에틸-1-시클로옥틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 구성 단위, 1-메틸-1-아다만틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 구성 단위를 들 수 있다.

[0705] [화학식 62]



[0706] [식 중, R 은 상기와 동일하고, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기를 나타내고, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 은 동일해도 되고 상이해도 된다. nf¹ 은 1 ~ 5 의 정수이고, Rf¹⁰¹ 은 불소 원자를 포함하는 유기기이다.]

[0708] 식 (f1-1) 중, α 위치의 탄소 원자에 결합한 R 은, 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0709] 식 (f1-1) 중, Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 R 의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다. Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 의 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기로서 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가, 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0710] 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. 그 중에서도 Rf¹⁰² 및 Rf¹⁰³ 으로는, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 바람직하다.

[0711] 식 (f1-1) 중, nf¹ 은 1 ~ 5 의 정수이고, 1 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

[0712] 식 (f1-1) 중, Rf¹⁰¹ 은, 불소 원자를 포함하는 유기기이고, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기인 것이 바람직하다.

- [0713] 불소 원자를 포함하는 탄화수소기로는, 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 탄소수는 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 이 특히 바람직하다.
- [0714] 또, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기는, 당해 탄화수소기에 있어서의 수소 원자의 25 % 이상이 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 50 % 이상이 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 60 % 이상이 불소화되어 있는 것이, 침지 노광시의 레지스트막의 소수성이 높아지는 점에서 특히 바람직하다.
- [0715] 그 중에서도, Rf¹⁰¹ 로는, 탄소수 1 ~ 6 의 불소화 탄화수소기가 보다 바람직하고, 트리플루오로메틸기, -CH₂-CF₃, -CH₂-CF₂-CF₃, -CH(CF₃)₂, -CH₂-CH₂-CF₃, -CH₂-CH₂-CF₂-CF₂-CF₃ 이 특히 바람직하다.
- [0716] (F) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 5000 ~ 40000 이 보다 바람직하고, 10000 ~ 30000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한값 이하이면, 레지스트로서 사용하는 데에 레지스트용 용제에 대한 충분한 용해성이 있고, 이 범위의 하한값 이상이면, 드라이 에칭 내성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.
- [0717] (F) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는, 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.2 ~ 2.5 가 가장 바람직하다.
- [0718] (F) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0719] 레지스트 조성물이 (F) 성분을 함유하는 경우, (F) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상, 0.5 ~ 10 질량부의 비율로 사용된다.
- [0720] 본 실시형태의 레지스트 조성물에는, 추가로 원하는 바에 따라 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 열레이션 방지제, 염료 등을 적절히 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0721] <<유기 용제 성분 (S)>>
- [0722] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 레지스트 재료를 유기 용제 성분 (이하 「(S) 성분」 이라고 하는 경우가 있다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0723] (S) 성분으로는, 사용하는 각 성분을 용해시켜, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 종래, 화학 증폭형 레지스트 조성물의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0724] 예를 들어, (S) 성분으로서, γ-부티로락톤 등의 락톤류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 2-헵타논 등의 케톤류 ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류 ; 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트 등의 에스테르 결합을 갖는 화합물, 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스테르 결합을 갖는 화합물의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 등의 모노알킬에테르 또는 모노페닐에테르 등의 에테르 결합을 갖는 화합물 등의 다가 알코올류의 유도체 [이들 중에서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 가 바람직하다] ; 디옥산과 같은 고리형 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸 (EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 ; 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레실메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨토르, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제, 디메틸설폭사이드 (DMSO) 등을 들 수 있다.
- [0725] (S) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0726] 그 중에서도, PGMEA, PGME, γ-부티로락톤, EL, 시클로헥사논이 바람직하다.
- [0727] 또, PGMEA 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용제도 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는, PGMEA 와 극성 용제의 상용성 등을 고려하여 적절히 결정하면 되지만, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0728] 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 EL 또는 시클로헥사논을 배합하는 경우에는, PGMEA : EL 또는 시클로헥사논의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 이다. 또, 극성 용제로서

PGME 를 배합하는 경우에는, PGMEA : PGME 의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2, 더욱 바람직하게는 3 : 7 ~ 7 : 3 이다. 또한 PGMEA 와 PGME 와 시클로헥사논의 혼합 용제도 바람직하다.

- [0729] 또, (S) 성분으로서, 그 밖에는, PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과 γ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 가 된다.
- [0730] (S) 성분의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 기관 등에 도포 가능한 농도로, 도포막 두께에 따라 적절히 설정된다. 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 1 ~ 20 질량%, 바람직하게는 2 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 (S) 성분은 사용된다.
- [0731] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 특정한 구조를 갖는 구성 단위, 즉, 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0) 과, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 을 갖는 수지 성분 (A1) 을 채용하고 있다.
- [0732] 구성 단위 (a0) 에 있어서의 카르보닐옥시기 [-C(=O)-O-] 의 옥시기 (-O-) 측을 보호하는 제 3 급 탄소 원자 함유기는, 방향족 탄화수소기 (Ra⁰⁰) 을 갖는다.
- [0733] 그 때문에, 당해 제 3 급 탄소 원자 함유기가 산의 작용에 의해 해리되었을 때에 생성되는 카르보 카티온은 안정성이 높다. 그 때문에, 구성 단위 (a0) 은, 산 해리성이 향상되어, 감도 및 해상성 향상에 기여하고 있는 것으로 추측된다.
- [0734] 또, 구성 단위 (a0) 에 있어서의 제 3 급 탄소 원자 함유기는, 부피가 큰 구조를 갖기 때문에, 산의 확산을 양호하게 제어할 수 있다고 생각된다.
- [0735] 또한, 구성 단위 (a1) 을 구성 단위 (a0) 과 병용함으로써, 구성 단위 (a0) 에 의한 감도 및 해상성 향상 효과를 유지하면서, 각종 리소그래피 특성의 균형을 양호하게 하고, 또한 해상성 및 러프니스 개선에 기여하는 것으로 추측된다.
- [0736] (레지스트 패턴 형성 방법)
- [0737] 본 실시형태의 레지스트 패턴 형성 방법은, 지지체 상에, 상기 서술한 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는다.
- [0738] 이러한 레지스트 패턴 형성 방법의 일 실시형태로는, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시하는 레지스트 패턴 형성 방법을 들 수 있다.
- [0739] 먼저, 지지체 상에 상기 서술한 실시형태의 레지스트 조성물을, 스피너 등으로 도포하고, 베이크 (포스트 어플라이 베이크 (PAB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 °C 의 온도 조건으로 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여 레지스트막을 형성한다.
- [0740] 다음으로, 그 레지스트막에 대해, 예를 들어 ArF 노광 장치, 전자선 묘화 장치, EUV 노광 장치 등의 노광 장치를 사용하여, 소정의 패턴이 형성된 마스크 (마스크 패턴) 를 개재한 노광 또는 마스크 패턴을 개재하지 않은 전자선의 직접 조사에 의한 묘화 등에 의한 선택적 노광을 실시한 후, 베이크 (포스트 익스포저 베이크 (PEB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 °C 의 온도 조건으로 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시한다.
- [0741] 다음으로, 상기 레지스트막을 현상 처리한다. 현상 처리는, 알칼리 현상 프로세스의 경우에는, 알칼리 현상액을 사용하고, 용제 현상 프로세스의 경우에는, 유기 용제를 함유하는 현상액 (유기계 현상액) 을 사용하여 실시한다.
- [0742] 현상 처리 후, 바람직하게는 린스 처리를 실시한다. 린스 처리는, 알칼리 현상 프로세스의 경우에는, 순수를 사용한 물 린스가 바람직하고, 용제 현상 프로세스의 경우에는, 유기 용제를 함유하는 린스액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0743] 용제 현상 프로세스의 경우, 상기 현상 처리 또는 린스 처리 후에, 패턴 상에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을, 초임계 유체에 의해 제거하는 처리를 실시해도 된다.
- [0744] 현상 처리 후 또는 린스 처리 후, 건조를 실시한다. 또, 경우에 따라서는, 상기 현상 처리 후에 베이크 처

리 (포스트 베이크) 를 실시해도 된다.

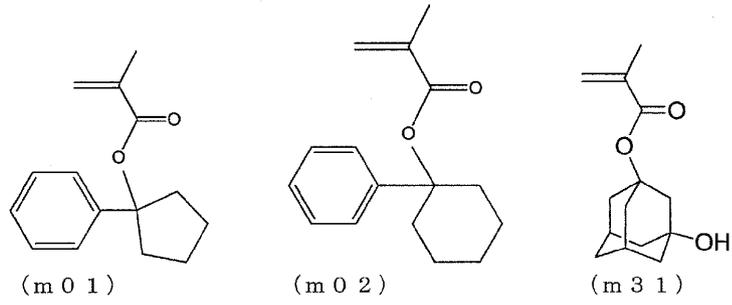
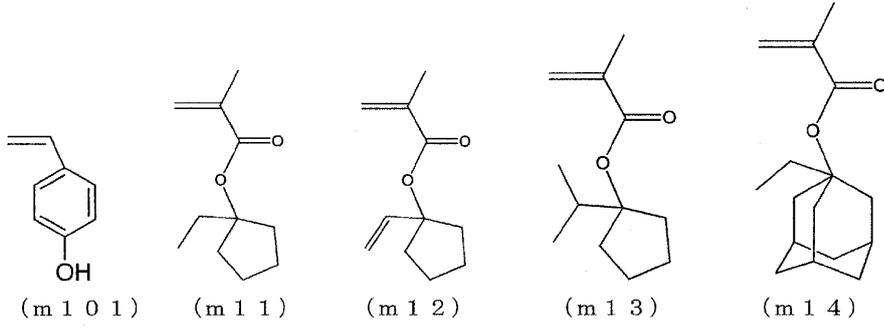
- [0745] 이와 같이 하여, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0746] 지지체로는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼, 구리, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속체의 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로는, 예를 들어 구리, 알루미늄, 니켈, 금 등을 사용할 수 있다.
- [0747] 또, 지지체로는, 상기 서술한 바와 같은 기판 상에, 무기계 및/또는 유기계의 막이 형성된 것이어도 된다. 무기계의 막으로는, 무기 반사 방지막 (무기 BARC) 을 들 수 있다. 유기계의 막으로는, 유기 반사 방지막 (유기 BARC) 이나, 다층 레지스트법에 있어서의 하층 유기막 등의 유기막을 들 수 있다.
- [0748] 여기서, 다층 레지스트법이란, 기판 상에, 적어도 1 층의 유기막 (하층 유기막) 과, 적어도 1 층의 레지스트막 (상층 레지스트막) 을 형성하고, 상층 레지스트막에 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 하층 유기막의 패턴닝을 실시하는 방법이고, 고해상도의 패턴을 형성할 수 있다고 되어 있다. 즉, 다층 레지스트법에 의하면, 하층 유기막에 의해 소요되는 두께를 확보할 수 있기 때문에, 레지스트막을 박막화할 수 있어, 고해상도의 미세 패턴 형성이 가능해진다.
- [0749] 다층 레지스트법에는, 기본적으로, 상층 레지스트막과, 하층 유기막의 2 층 구조로 하는 방법 (2 층 레지스트법) 과, 상층 레지스트막과 하층 유기막 사이에 1 층 이상의 중간층 (금속 박막 등) 을 형성한 3 층 이상의 다층 구조로 하는 방법 (3 층 레지스트법) 으로 나누어진다.
- [0750] 노광에 사용하는 파장은, 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연 X 선 등의 방사선을 사용하여 실시할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV 용으로서의 유용성이 높고, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV 용으로서의 유용성이 보다 높고, EB 또는 EUV 용으로서의 유용성이 특히 높다.
- [0751] 레지스트막의 노광 방법은, 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상적인 노광 (드라이 노광) 이어도 되고, 액침 노광 (Liquid Immersion Lithography) 이어도 된다.
- [0752] 액침 노광은, 미리 레지스트막과 노광 장치의 가장 아래 위치의 렌즈 사이를, 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는 용매 (액침 매체) 로 채우고, 그 상태에서 노광 (침지 노광) 을 실시하는 노광 방법이다.
- [0753] 액침 매체로는, 공기의 굴절률보다 크고, 또한 노광되는 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하다. 이러한 용매의 굴절률로는, 상기 범위 내이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0754] 공기의 굴절률보다 크고, 또한 상기 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매로는, 예를 들어, 물, 불소계 불활성 액체, 실리콘계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0755] 불소계 불활성 액체의 구체예로는, C₃HCl₂F₅, C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, C₆H₃F₇ 등의 불소계 화합물을 주성분으로 하는 액체 등을 들 수 있고, 비점이 70 ~ 180 °C 인 것이 바람직하고, 80 ~ 160 °C 인 것이 보다 바람직하다. 불소계 불활성 액체가 상기 범위의 비점을 갖는 것이면, 노광 종료 후에, 액침에 사용한 매체의 제거를, 간편한 방법으로 실시할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0756] 불소계 불활성 액체로는, 특히, 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 화합물로는, 구체적으로는, 퍼플루오로알킬에테르 화합물, 퍼플루오로알킬아민 화합물을 들 수 있다.
- [0757] 또한 구체적으로는, 상기 퍼플루오로알킬에테르 화합물로는, 퍼플루오로(2-부틸-테트라하이드로푸란) (비점 102 °C) 을 들 수 있고, 상기 퍼플루오로알킬아민 화합물로는, 퍼플루오로트리부틸아민 (비점 174 °C) 을 들 수 있다.
- [0758] 액침 매체로는, 비용, 안전성, 환경 문제, 범용성 등의 관점에서, 물이 바람직하게 사용된다.
- [0759] 알칼리 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 알칼리 현상액으로는, 예를 들어 0.1 ~ 10 질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액을 들 수 있다.
- [0760] 용제 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 유기계 현상액이 함유하는 유기 용제로는, (A) 성분 (노광 전의 (A) 성분) 을 용해시킬 수 있는 것이면 되고, 공지된 유기 용제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로

는, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 니트릴계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등의 극성 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.

- [0761] 케톤계 용제는, 구조 중에 C-C(=O)-C 를 포함하는 유기 용제이다. 에스테르계 용제는, 구조 중에 C-C(=O)-O-C 를 포함하는 유기 용제이다. 알코올계 용제는, 구조 중에 알코올성 수산기를 포함하는 유기 용제이다. 「알코올성 수산기」 는, 지방족 탄화수소기의 탄소 원자에 결합한 수산기를 의미한다. 니트릴계 용제는, 구조 중에 니트릴기를 포함하는 유기 용제이다. 아미드계 용제는, 구조 중에 아미드기를 포함하는 유기 용제이다. 에테르계 용제는, 구조 중에 C-O-C 를 포함하는 유기 용제이다.
- [0762] 유기 용제 중에는, 구조 중에 상기 각 용제를 특징짓는 관능기를 복수종 포함하는 유기 용제도 존재하지만, 그 경우는, 당해 유기 용제가 갖는 관능기를 포함하는 어느 용제종에도 해당하는 것으로 한다. 예를 들어, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르는, 상기 분류 중의 알코올계 용제, 에테르계 용제 중 어느 것에도 해당하는 것으로 한다.
- [0763] 탄화수소계 용제는, 할로젠화되어 있어도 되는 탄화수소로 이루어지고, 할로젠 원자 이외의 치환기를 갖지 않는 탄화수소 용제이다. 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0764] 유기계 현상액이 함유하는 유기 용제로는, 상기 중에서도, 극성 용제가 바람직하고, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 니트릴계 용제 등이 바람직하다.
- [0765] 케톤계 용제로는, 예를 들어, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 아세톤, 4-헵타논, 1-헥사논, 2-헥사논, 디이소부틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세토닐아세톤, 이오논, 디아세토닐알코올, 아세틸카비놀, 아세토페논, 메틸나프틸케톤, 이소포론, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤, 메틸아밀케톤(2-헵타논) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 케톤계 용제로는, 메틸아밀케톤(2-헵타논) 이 바람직하다.
- [0766] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에테르아세테이트, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로폭시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 락트산에틸, 락트산부틸, 락트산프로필, 탄산에틸, 탄산프로필, 탄산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, 피루브산부틸, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르계 용제로는, 아세트산부틸이 바람직하다.
- [0767] 니트릴계 용제로는, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴 등을 들 수 있다.
- [0768] 유기계 현상액에는, 필요에 따라 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 그 첨가제로는, 예를 들어 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이온성이나 비이온성의 불소계 및/또는 실리콘계 계면 활성제 등을 사용할 수 있다.
- [0769] 계면 활성제로는, 비이온성의 계면 활성제가 바람직하고, 비이온성의 불소계 계면 활성제, 또는 비이온성의 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다.
- [0770] 계면 활성제를 배합하는 경우, 그 배합량은, 유기계 현상액의 전체량에 대하여, 통상 0.001 ~ 5 질량% 이고, 0.005 ~ 2 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 질량% 가 보다 바람직하다.

- [0771] 현상 처리는, 공지된 현상 방법에 의해 실시하는 것이 가능하고, 예를 들어 현상액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딧법), 지지체 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 마운팅하여 일정 시간 정지시키는 방법 (패들법), 지지체 표면에 현상액을 분무하는 방법 (스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 일정 속도로 현상액 도출 (塗出) 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 도출하는 방법 (다이나믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.
- [0772] 용제 현상 프로세스에서 현상 처리 후의 린스 처리에 사용하는 린스액이 함유하는 유기 용제로는, 예를 들어 상기 유기계 현상액에 사용하는 유기 용제로서 예시한 유기 용제 중, 레지스트 패턴을 잘 용해시키지 않는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 통상, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제 및 에테르계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류의 용제를 사용한다. 이들 중에서도, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제 및 아미드계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류가 바람직하고, 알코올계 용제 및 에스테르계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류가 보다 바람직하고, 알코올계 용제가 특히 바람직하다.
- [0773] 린스액에 사용하는 알코올계 용제는, 탄소수 6 ~ 8 의 1 가 알코올이 바람직하고, 그 1 가 알코올은 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 벤질알코올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1-헥산올, 2-헵탄올, 2-헥산올이 바람직하고, 1-헥산올, 2-헥산올이 보다 바람직하다.
- [0774] 이들 유기 용제는, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 이외의 유기 용제나 물과 혼합하여 사용해도 된다. 단, 현상 특성을 고려하면, 린스액 중의 물의 배합량은, 린스액의 전체량에 대하여, 30 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0775] 린스액에는, 필요에 따라 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 그 첨가제로는, 예를 들어 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제는, 상기와 동일한 것을 들 수 있고, 비이온성의 계면 활성제가 바람직하고, 비이온성의 불소계 계면 활성제, 또는 비이온성의 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다.
- [0776] 계면 활성제를 배합하는 경우, 그 배합량은, 린스액의 전체량에 대하여, 통상 0.001 ~ 5 질량% 이고, 0.005 ~ 2 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0777] 린스액을 사용한 린스 처리 (세정 처리) 는, 공지된 린스 방법에 의해 실시할 수 있다. 그 린스 처리의 방법으로는, 예를 들어 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 린스액을 계속해서 도출하는 방법 (회전 도포법), 린스액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딧법), 지지체 표면에 린스액을 분무하는 방법 (스프레이법) 등을 들 수 있다.
- [0778] 이상 설명한 본 실시형태의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 서술한 제 1 양태에 관련된 레지스트 조성물이 사용되고 있기 때문에, 레지스트 패턴을 형성할 때, 고감도화를 도모할 수 있다. 또한, 이러한 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 리소그래피 특성 (해상성, 러프니스 저감 등) 이 보다 향상되어, 해상성이 높아지고, 양호한 형상의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0779] 실시예
- [0780] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0781] (합성예 1 ~ 12 : 폴리머 P1 ~ P12 의 합성)
- [0782] 표 1 및 2 에 나타내는 화합물을, 표 1 및 2 에 나타내는 몰비로 사용하여 통상적인 방법에 의해 폴리머 P1 ~ P12 를 합성하였다.
- [0783] 얻어진 폴리머 P1 ~ P12 에 대해, ¹³C-NMR 에 의해 구해진 그 고분자 화합물의 공중합 조성비 (고분자 화합물 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)), GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 및 분자량 분산도 (Mw/Mn) 를 표 1 에 병기하였다.

[0784] [화학식 63]



[0785]

표 1

폴리머	조성비										분자량	분산도
	구성 단위(a10)		구성 단위(a1)		구성 단위(a0)		구성 단위(a3)		비율 (mol%)	비율 (mol%)		
	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)				
P1	(a101)	50	(m11)	30	(m01)	20					7600	1.7
P2	(a101)	50	(m11)	10	(m01)	40					8000	1.8
P3	(a101)	50	(m11)	40	(m01)	10					7700	1.7
P4	(a101)	50	(m12)	30	(m01)	20					8100	1.7
P5	(a101)	50	(m14)	30	(m01)	20					7900	1.6
P6	(a101)	50	(m11)	30	(m02)	20					8100	1.7
P7	(a101)	50	(m13)	30	(m02)	20					8200	1.8
P8	(a101)	40	(m11)	30	(m01)	20	(m31)	10			7900	1.7

[0786]

표 2

폴리머	조성비										분자량	분산도
	구성 단위(a10)		구성 단위(a1)				구성 단위(a0)		분자량	분산도		
	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)	종류	비율 (mol%)				
P9	(a101)	50					(m01)	50			8100	1.8
P10	(a101)	50					(m11)	50			8100	1.6
P11	(a101)	50					(m11)	50			7600	1.7
P12	(a101)	50			(m11)	30	(m12)		20		8100	1.8

[0787]

[0788] <레지스트 조성물의 조제>

[0789] 표 3 에 나타내는 각 성분을 혼합하여 용해시켜, 각 예의 레지스트 조성물을 각각 조제하였다.

표 3

	(A)성분	(B)성분	(D)성분	(S)성분
실시예 1	(A)-1 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 2	(A)-2 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 3	(A)-3 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 4	(A)-4 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 5	(A)-5 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 6	(A)-6 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 7	(A)-7 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
실시예 8	(A)-8 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
비교예 1	(A)-9 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
비교예 2	(A)-10 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
비교예 3	(A)-11 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]
비교예 4	(A)-12 [100]	(B)-1 [18.8]	(D)-1 [6.8]	(S)-1 [12400]

[0790]

[0791] 표 3 중, 각 약호는 각각 이하의 의미를 갖는다. [] 내의 수치는 배합량 (질량부) 이다.

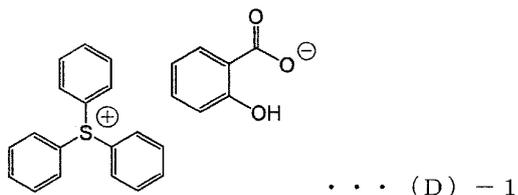
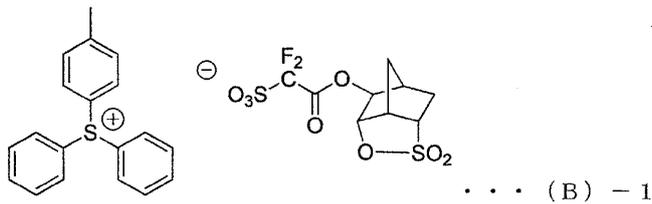
[0792] (A)-1 ~ (A)-12 : 상기 폴리머 P1 ~ P12.

[0793] (B)-1 : 하기 화학식 (B)-1 로 나타내는 산 발생제.

[0794] (D)-1 : 하기 화학식 (D)-1 로 나타내는 산화산 제어제.

[0795] (S)-1 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르 = 6/4 의 (질량비) 의 혼합 용제.

[0796] [화학식 64]



[0797]

[0798] <레지스트 조성물의 평가>

[0799] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하고, 감도 (Eop), 해상성 및 LWR 의 각 평가를 각각

이하와 같이 하여 실시하였다.

[0800] [레지스트 패턴 형성]

[0801] 헥사메틸디실라잔 (HMDS) 처리를 실시한 8 인치 실리콘 기판 상에, 각 예의 레지스트 조성물을 각각, 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서, 온도 110 °C 에서 60 초간의 프리베이크 (PAB) 처리를 실시하고, 건조 시킴으로써, 막두께 30 nm 의 레지스트막을 형성하였다. 다음으로, 상기 레지스트막에 대해, 전자선 묘화 장치 JEOL-JBX-9300FS (닛폰 전자 주식회사 제조) 를 사용하고, 가속 전압 100 kV 로, 타겟 사이즈를 라인폭 50 nm 의 1 : 1 라인 앤드 스페이스 패턴 (이하 「LS 패턴」) 으로 하는 묘화 (노광) 를 실시한 후, 110 °C 에서 60 초간의 노광 후 가열 (PEB) 처리를 실시하였다. 이어서, 23 °C 에서, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액 「NMD-3」 (상품명, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 을 사용하여, 60 초간의 알칼리 현상을 실시한 후, 순수를 사용하여 15 초간 물 린스를 실시하였다. 그 결과, 라인폭 50 nm 의 1 : 1 의 LS 패턴이 형성되었다.

[0802] [최적 노광량 (Eop) 의 평가]

[0803] 상기의 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 타겟 사이즈의 LS 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop (μC/cm²) 를 구하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0804] [해상성의 평가]

[0805] 상기 Eop 에 있어서의 한계 해상도, 구체적으로는, 최적 노광량 Eop 로부터 노광량을 조금씩 증대시켜 LS 패턴을 형성해갈 때, 넘어지지 않고 해상하는 패턴의 최소 치수율, 주사형 전자 현미경 S-9380 (히타치 하이테크놀로지사 제조) 을 사용하여 구하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0806] 상기 [레지스트 패턴의 형성] 에서 형성한 LS 패턴에 대해, LWR 을 나타내는 척도인 3σ 을 구하였다. 「3σ」 은, 주사형 전자 현미경 (가속 전압 800 V, 상품명 : S-9380, 히타치 하이테크놀로지사 제조) 에 의해, 라인의 길이 방향으로 라인 포지션을 400 지점 측정하고, 그 측정 결과로부터 구한 표준 편차 (σ) 의 3 배값 (3σ) (단위 : nm) 을 표 4 에 나타낸다. 그 3σ 의 값이 작을수록, 라인 측벽의 러프니스가 작고, 보다 균일한 폭의 LS 패턴이 얻어진 것을 의미한다.

표 4

	Eop (mJ/cm ²)	해상도 (nm)	LWR (nm)
실시예 1	126	39	5.5
실시예 2	112	41	5.9
실시예 3	127	41	5.8
실시예 4	129	39	5.6
실시예 5	136	41	6.0
실시예 6	132	40	5.7
실시예 7	133	40	5.6
실시예 8	119	39	5.6
비교예 1	108	43	6.3
비교예 2	129	45	6.5
비교예 3	131	43	6.3
비교예 4	130	44	6.3

[0807]

[0808] 표 4 에 나타내는 결과로부터, 본 발명을 적용한 실시예 1 ~ 8 의 레지스트 조성물은, 감도, 해상성 및 LWR 의 균형이 양호하고, 또한 해상성 및 LWR 이 개선되어 있는 것이 확인되었다.

[0809] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명했지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지는 않는다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 밖의 변경이 가능하다. 본 발명은 전술한 설명에 의해 한정되지 않고, 첨부된 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.